

TRABAJO DE FIN DE GRADO

**Grado en Ingeniería Mecánica**

**ESTUDIO REOLÓGICO DE PARTÍCULAS CERÁMICAS BASE  
CIRCONA PARA SU POSIBLE UTILIZACIÓN EN IMPRESIÓN 3D**



**Memoria y Anexos**

**Autor:** Alfredo Cano Almena  
**Director:** Gemma Fargas Ribas  
**Co-Director:** Joan Josep Roa Rovira  
**Convocatoria:** Octubre 2017



## Resum

La impressió 3D està tenint un fort auge en els darrers anys degut als avantatges competitius que presenta, tals com la versatilitat, el fàcil ús, la reducció de costos, la fabricació de peces amb geometries complexes o la utilització d'una ampla gama de materials. En l'àmbit dels materials ceràmics base zircònia, aquesta tècnica s'està establint en el camp de la biomedicina i, especialment, en l'odontologia, degut a la biocompatibilitat que presenten aquests materials amb el cos humà, sumat a les seves propietats mecàniques i a una estètica concorde.

El propòsit del present treball consisteix en l'estudi de diferents formulacions de hidrogel ceràmic (format pel agent gelidificant: Pluronic® F-127 i el material ceràmic base zircònia: 3Y-TZP), per tal de trobar aquelles que presenten un millor comportament durant el procés d'extrusió en l'etapa de impressió i, al mateix temps, permetin l'obtenció de peces ceràmiques amb unes propietats semblants a les que s'obtenen per mètodes convencionals de compactació i sinterització.

Els resultats posen de manifest que els valors de viscositat del hidrogel ceràmic varien de forma més significativa amb la temperatura en funció de la quantitat de gelidificant present, mentre que la velocitat de deformació depèn bàsicament del percentatge de carga ceràmica. La densitat d'algunes de les mostres impreses arriba a ser de  $4,4 \text{ g/cm}^3$ , valor molt per sobre dels resultats obtinguts en estudis previs realitzats, però sense arribar a aconseguir encara la densitat teòrica de la zircònia ( $6,05 \text{ g/cm}^3$ ). De la mateixa manera succeeix amb la duresa, la qual passa a ser de 13 GPa per algunes formulacions i s'aproxima al valor que correspon a la zircònia obtinguda mitjançant mètodes convencionals de fabricació (16 GPa).

## Resumen

La impresión 3D está teniendo un fuerte auge en los últimos años debido a las ventajas competitivas que presenta, tales como la versatilidad, el fácil uso, la reducción de costes, la fabricación de piezas con geometrías complejas o la utilización de una amplia gama de materiales. En el ámbito de los materiales cerámicos base circona, esta técnica se está estableciendo en el campo de la biomedicina y, especialmente, en la odontología, debido a la biocompatibilidad que presentan estos materiales con el cuerpo humano, sumado a sus excelentes propiedades mecánicas y a una estética acorde.

El propósito del presente trabajo consiste en el estudio de diferentes formulaciones de hidrogel cerámico (formado por el agente gelificante: Pluronic® F-127 y el material cerámico base circona: 3Y-TZP), con el fin de hallar aquellas que presentan un mejor comportamiento durante el proceso de extrusión en la etapa de impresión y, al mismo tiempo, permitan la obtención de piezas cerámicas con unas propiedades parecidas a las que se obtienen por métodos convencionales de compactación y sinterización.

Los resultados ponen de manifiesto que los valores de viscosidad del hidrogel cerámico varían de forma más significativa con la temperatura en función de la cantidad de gelificante presente, mientras que la velocidad de deformación depende básicamente del porcentaje de carga cerámica. La densidad de algunas de las muestras impresas llega a ser de  $4,4 \text{ g/cm}^3$ , valor muy por encima de los resultados obtenidos en estudios previos realizados, pero sin llegar a conseguir todavía la densidad teórica de la circona ( $6,05 \text{ g/cm}^3$ ). De la misma manera sucede con la dureza, la cual pasa a ser de 13 GPa para algunas formulaciones y se aproxima al valor que corresponde a la circona obtenida mediante métodos convencionales de fabricación (16 GPa).



## **Abstract**

In recent years, 3D printing has been booming due to competitive advantages it presents, such as versatility, easy usage, reduction of expenses, manufacture of complex geometrical pieces or usage of a wide range of materials. Regarding ceramic materials based on zirconia, this technique is applied in the field of biomedicine and, especially, in odontology, due to high biocompatibility of these materials with a human body, as well as their excellent mechanical properties and expedient aesthetics.

The purpose of the present research work is to study different ceramic hydrogel formulations (formed by gelling agent Pluronic® F-127 and ceramic material based on zirconia: 3Y-TZP) with an ultimate goal of discovering those which exhibit better performance during the extrusion process in the printing stage and, simultaneously, enable production of ceramic pieces with properties similar to those obtained by conventional methods of compaction and sintering.

The results show that the viscosity values of the ceramic hydrogel vary more significantly with temperature being dependent upon the present amount of gelling agent, whereas shear rate primarily depends on the percentage of the ceramic load. The density of certain printed samples is up to  $4,4 \text{ g/cm}^3$ ; the value which exceeds final figures obtained in previous studies. However, the printed samples never manage to reach the theoretical density of zirconia ( $6,05 \text{ g/cm}^3$ ). Similarly, in some formulations, hardness reaches 13 GPa and approximates the proportional value of zirconia obtained by conventional manufacturing methods (16 GPa).



## **Agradecimientos**

Me gustaría dar las gracias a Gemma Fargas Ribas y a Joan Josep Roa Rovira por su buena predisposición, amabilidad y ayuda en la realización del trabajo.

De igual modo, agradecer la ayuda desinteresada de Fernando García Marro en la formación de los equipos y consejos prestados.

Finalmente, a mis padres, sin ellos no hubiese sido posible realizar este trabajo.





# Índice

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>V</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>VII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Cerámicas base circona.....	1
1.1.1. Características generales.....	1
1.1.2. Nomenclatura dependiendo del elemento estabilizante.....	2
1.1.3. Microestructura.....	3
1.1.4. Propiedades mecánicas.....	5
1.1.5. Mecanismo de aumento de la tenacidad de fractura .....	6
1.1.6. Degradación hidrotérmica .....	7
1.1.7. Aplicaciones.....	9
1.2. Técnicas de conformado.....	10
1.2.1. Técnica Sol-Gel .....	10
1.2.2. Impresión 3D .....	11
1.3. Estado del arte de la impresión 3D en materiales cerámicos base ZrO <sub>2</sub> .....	16
1.4. Reología.....	18
1.4.1. Motivación.....	18
1.4.2. Introducción .....	19
1.4.3. Diferenciación entre sólido y líquido. Número de Deborah.....	20
1.4.4. Viscosidad .....	23
1.4.5. Comportamientos reológicos.....	27
1.4.6. Suspensiones cerámicas coloidales.....	33
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>36</b>
<b>3. MÉTODOS EXPERIMENTALES</b>	<b>37</b>
3.1. Materiales de partida.....	39
3.2. Nomenclatura .....	41
3.3. Composición de las pastas cerámicas.....	42

3.4.	Técnicas de conformado .....	43
3.4.1.	Elaboración de la pasta cerámica base zircona.....	43
3.4.2.	Impresión 3D.....	46
3.4.3.	Sinterizado .....	64
3.5.	Preparación de las muestras .....	66
3.5.1.	Desbaste.....	67
3.5.2.	Pulido.....	67
3.6.	Microscopía óptica confocal.....	69
3.7.	Caracterización de las muestras.....	71
3.7.1.	Porosidad .....	71
3.7.2.	Densidad del material .....	73
3.7.3.	Reología.....	76
3.8.	Ensayos mecánicos .....	83
3.8.1.	Microdureza Vickers .....	83
3.8.2.	Fuerza de impresión.....	86
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>88</b>
4.1.	Técnicas de conformado .....	88
4.1.1.	Elaboración de la pasta cerámica base zircona.....	88
4.1.2.	Impresión 3D.....	89
4.1.3.	Sinterizado .....	91
4.2.	Caracterización de las muestras.....	92
4.2.1.	Porosidad .....	93
4.2.2.	Densidad.....	98
4.2.3.	Reología.....	99
4.2.4.	Consistencia de las pastas cerámicas en función del tiempo .....	120
4.3.	Ensayos mecánicos .....	127
4.3.1.	Microdureza Vickers .....	127
4.3.2.	Fuerza de impresión.....	130
<b>5.</b>	<b>ANÁLISIS DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL.....</b>	<b>134</b>
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>135</b>
	<b>PRESUPUESTO.....</b>	<b>139</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>141</b>
	<b>ANEXO 1: FICHA TÉCNICA DEL PLURONIC® F-127 .....</b>	<b>147</b>

# 1. Introducción

Este trabajo surge de la necesidad de buscar un proceso de fabricación alternativo, a los que tradicionalmente han sido utilizados, en la elaboración de piezas cerámicas base circona, fundamentado en la impresión 3D. Esta técnica presenta ventajas competitivas, tales como la versatilidad, el fácil uso, la reducción de costes o la fabricación de piezas con geometrías complejas. Para ello, es fundamental encontrar la formulación idónea del hidrogel (formado por un gelificante y partículas cerámicas base circona) que permita obtener propiedades del material similares a las ya conocidas.

El marco teórico que engloba este trabajo será comentado en esta sección, el cual está estructurado en los siguientes cuatro subapartados:

- **Cerámicos base circona:** Se presentará el material de estudio, la circona. Se mostrará su nomenclatura, microestructura, transformación alotrópica y aplicaciones. Se destacará la circona tetragonal policristalina estabilizada con óxidos de Itria (Y-TZP) y, especialmente la circona 3Y-TZP por su importancia en la actualidad. De esta se estudiará el mecanismo de aumento de la tenacidad de fractura, la degradación hidrotérmica y se verán sus propiedades mecánicas.
- **Técnicas de conformado:** En este subapartado se comentarán dos de las técnicas más importantes en la actualidad para el conformado de materiales cerámicos: la técnica sol-gel y la impresión 3D.
- **Estado del arte de la impresión 3D en materiales cerámicos base  $ZrO_2$ :** En esta sección se contextualizará la situación actual de la impresión 3D, al mismo tiempo que se presentarán una serie de artículos recientes que ilustran el estado actual de esta técnica; todo ello centrándose en los materiales cerámicos.
- **Reología:** En este subapartado se hará hincapié en la trascendencia de esta ciencia en la impresión 3D de materiales cerámicos. De igual modo, se podrán ver los parámetros y comportamientos reológicos más importantes, con el objetivo de caracterizar mejor las pastas cerámicas elaboradas.

## 1.1. Cerámicas base circona

### 1.1.1. Características generales

El dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) comúnmente conocido como circona, fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth quien lo obtuvo a partir del calentamiento de ciertas gemas

[1]. Se extrae de la naturaleza en forma de mineral. Los dos principales minerales de los cuales se obtiene son la “*baddeleyita*” y el “*circón*”. Para que sea utilizable industrialmente, la circona debe ser procesada en forma de polvo.

La circona es un importante material tecnológico debido a su combinación de propiedades extrínsecas e intrínsecas, entre las que destacan: dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura. Gracias a estas propiedades el material ha encontrado diversos campos de aplicación, tales como: sensores, células de combustible, barreras térmicas (alabes de turbinas), implantes y aplicaciones estructurales [2].

No fue hasta 1975 cuando este material despertó interés como material de ingeniería, fecha en la cual se descubrió que la fase tetragonal de la circona (fase estable a alta temperatura) podía retenerse a temperatura ambiente con la adición de dopantes como  $Y^{3+}$  o  $Ca^{2+}$ . Antes de este descubrimiento, el uso de la circona estaba restringido a aplicaciones no estructurales debido a los problemas asociados al cambio de fase que presenta.

Un importante efecto de la estabilización de la fase tetragonal es el mecanismo de aumento de la tenacidad por transformación de fase; produciendo una tenacidad adicional a la intrínseca del material. Sin embargo, no todo son ventajas, ya que dicho material presenta una reducción considerable de propiedades mecánicas debido a la degradación hidrotérmica [3].

### 1.1.2. Nomenclatura dependiendo del elemento estabilizante

Los materiales cerámicos de circona son referidos como ZTC por sus siglas en inglés (*ZrO<sub>2</sub> Toughened Ceramics*). De esta familia, los sistemas más estudiados se clasifican en tres categorías [2]:

- ***Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP)***: Es un material compuesto por la fase tetragonal casi al 100%, con un tamaño de grano en el rango 0,2-1  $\mu m$ . Generalmente se estabiliza con óxidos de Itria o Ceria, por lo que se designa con los prefijos “Y” y “Ce” respectivamente y un número que representa la concentración de dicho óxido en porcentaje molar. Por ejemplo, la 3Y-TZP representa una circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de  $Y_2O_3$  [3].
- ***Partially Stabilized Zirconia (PSZ)***: Está formada por granos relativamente grandes de fase cúbica con precipitados (de forma lenticular) de fase tetragonal en su interior. Se obtiene mediante la adición de altas concentraciones de óxidos estabilizantes (8-10% mol), generalmente Magnesita o Calcio, y con una sinterización a alta temperatura ( $\approx 1600^\circ C$ ) [3].
- ***Dispersed Zirconia Ceramics (DZC)***: Son materiales compuestos por una dispersión de circona tetragonal (típicamente 5-30 % en peso) en una matriz cerámica, donde las propiedades mecánicas, como la tenacidad a la fractura, dependerán mucho de la



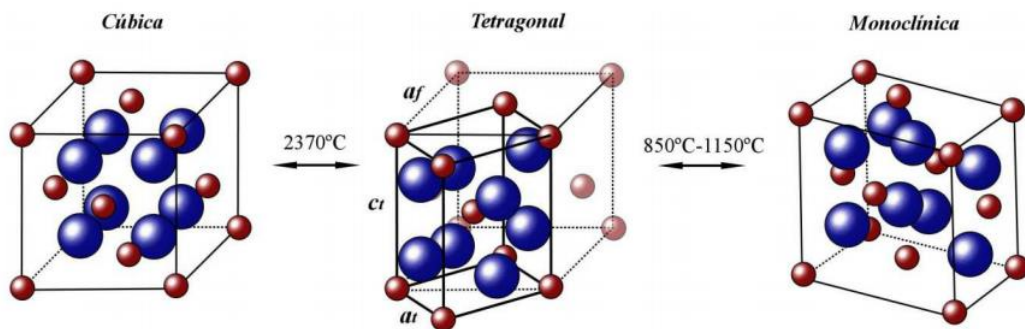
transformabilidad de la circona dispersada. El ejemplo más reconocido de estos materiales es “*ZrO<sub>2</sub> Toughened Alumina, (ZTA)*” [2].

Finalmente, los cerámicos de circona “*Fully Stabilized Zirconia, (FSZ)*” contienen solamente la fase cúbica estabilizada, debido a la alta concentración de dopantes, los cuales estabilizan la estructura a temperatura ambiente.

### 1.1.3. Microestructura

La circona es un material polimórfico, es decir, su estructura cristalográfica varía dependiendo de la temperatura a la que se encuentra. Presenta tres formas polimórficas que se pasarán a detallar a continuación (ver **Figura 1**):

- **Estructura cúbica** (grupo espacial Fm3m): La fase cúbica es estable a temperaturas desde 2370 °C hasta la fusión (2680 °C) y presenta una disposición de celda centrada en las caras (FCC, face cubic centered) con una estructura tipo fluorita.
- **Estructura tetragonal** (grupo espacial P4<sub>2</sub>/nmc): La fase tetragonal es estable a temperaturas entre 1150 °C y 2370 °C y posee una celda primitiva centrada en el cuerpo (BCC, body cubic centered). Es común que se describa la celda tetragonal en términos de la estructura tipo fluorita.
- **Estructura monoclinica** (grupo espacial P2<sub>1</sub>/c): La fase monoclinica es estable a temperaturas por debajo de 850 °C. Esta fase presenta unas propiedades peores que la estructura tetragonal.



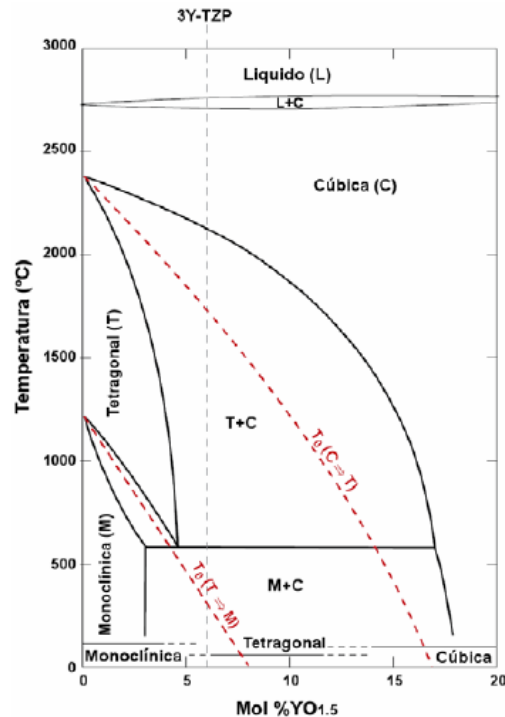
**Figura 1.** Estructuras cristalinas de la circona pura con el cambio de temperatura [2].

En su estado natural, la circona se encuentra en fase monoclinica. Esta estructura presenta unas propiedades mecánicas claramente inferiores que las de la fase tetragonal. Así pues, a nivel industrial se está interesado en obtener circona en dicha fase. Sin embargo, esta estructura solo se presenta estable a altas temperatura.

Esta perspectiva cambió cuando en el año 1975 se descubrió que la fase tetragonal de la circona podía retenerse a temperatura ambiente con la adición de dopantes como  $Y^{3+}$  o  $Ca^{2+}$ .

Concretamente, en la **Figura 2** se muestra el diagrama de cambios de fase dependiendo de la temperatura y del contenido de  $Y_2O_3$  en % molar. En este diagrama de cambio de fase propuesto por Scott [4], aparecen discrepancias según la posición exacta de los límites de la zona de coexistencia de la estructura cúbica y tetragonal, con lo que se pueden encontrar diferencias que podrían llegar a un 3% en la proporción de las fases que se muestran en el gráfico [5].

Más recientemente, Fabrichnaya *et al.* [6] han propuesto las regiones de transición entre las fase monoclinica (*m*), tetragonal (*t*) y cúbica (*c*) en no-equilibrio, indicadas por las líneas discontinuas en la **Figura 2**.



**Figura 2.** Diagrama de fases para el sistema  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  [3].

Tal y como se extrae del diagrama de la **Figura 2**, los porcentajes habituales de Itria suelen estar entre el 2-3% molar; obteniendo así una estructura tetragonal (TZP). Para proporciones mayores de Itria, la estructura estará parcialmente estabilizada (PSZ).

Finalmente, en la **Tabla 1** se muestran algunos de los parámetros microestructurales más importantes de la circona monoclinica y de la cúbica y la tetragonal, ambas dopadas con  $Y_2O_3$ .

**Tabla 1.** Parámetros microestructurales de los polimorfismos de la circona (Adaptada de [7]).

Fase	Grupo espacial	Parámetros de red	Posición y coordinación iónica					
			ion	posición	x	y	z	N
Cúbica dopada con $Y_2O_3$	Fm3m Z = 4	a = 0,513 nm V = 0,135 nm <sup>3</sup>	$Zr^{4+}$	4a	0	0	0	4
			$O^{2-}$	8c	0.25	0.25	0.25	8
Tetragonal dopada con $Y_2O_3$	P4 <sub>2</sub> /nmc Z = 2	a = 0,360 nm c = 0,517 nm V = 0,067 nm <sup>3</sup>	$Zr^{4+}$	2b	0.75	0.25	0.25	1.88
			$Y^{3+}$	2b	0.75	0.25	0.25	0.12
			$O^{2-}$	4d	0.25	0.25	0.05	3.76
Monoclínica	P2 <sub>1</sub> /c Z = 4	a = 0,514 nm b = 0,520 nm c = 0,531 nm $\beta = 99,1^\circ$ V = 0,140 nm <sup>3</sup>	$Zr^{4+}$	4e	0.27	0.03	0.21	4
			$O_I^{2-}$	4e	0.08	0.31	0.30	4
			$O_{II}^{2-}$	4e	0.46	0.79	0.44	4

#### 1.1.4. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de la circona varían dependiendo de su microestructura (red cristalina). Como ya se ha comentado anteriormente, en su fase tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) es cuando mejores propiedades mecánicas presenta, siempre y cuando no se produzca degradación hidrotérmica. Como comentan J.A. Delgado *et al.* [8], la circona presenta una excelente resistencia mecánica y tenacidad a la fractura y el valor del módulo de Young del mismo orden de magnitud que las aleaciones de acero inoxidable.

En la **Tabla 2** se comparan algunas de las propiedades físicas y mecánicas de cerámicas empleadas en aplicaciones biomédicas.

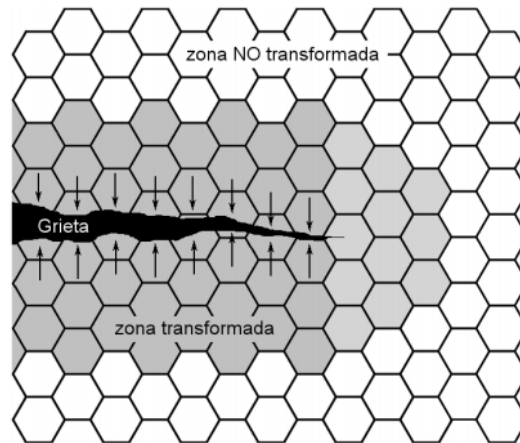
**Tabla 2.** Propiedades físicas y mecánicas de diferentes materiales cerámicos [1].

Propiedades/Material	3Y-TZP	Mg-PZS	Alúmina
Composición química	ZrO <sub>2</sub> + 3% molar Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> + 8 - 10% molar MgO	99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	> 6	5,74 - 6	≥ 3,97
Porosidad (%)	< 0,1	-	< 0,1
Resistencia a la flexión (MPa)	900 - 1200	450 - 750	> 500
Resistencia a la compresión (MPa)	2000	2000	4100
Módulo de Young (GPa)	210	200	380
Tenacidad a la fractura K <sub>IC</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> )	7 - 10	7 - 15	4
Coeficiente de expansión térmico (K <sup>-1</sup> )	11·10 <sup>-6</sup>	7 - 10·10 <sup>-6</sup>	8·10 <sup>-6</sup>
Conductividad térmica (WmK <sup>-1</sup> )	2	2	30
Dureza (HV 0,1)	1200	1200	2200

Como se extrae de los valores mostrados en la **Tabla 2** y como corroboran Piconi *et al.* [1], no hay duda que la circona tiene mejores propiedades mecánicas que cualquier otro biomaterial cerámico, incluso que la alúmina. Es por esta razón, que el 3Y-TZP es uno de los materiales cerámicos de circona que ha hallado mayor campo de aplicación [2].

#### 1.1.5. Mecanismo de aumento de la tenacidad de fractura

Una propiedad muy interesante de la circona Y-TZP es la posibilidad de aumentar la tenacidad por transformación de fase. Durante la presencia de una tensión, la fase tetragonal puede transformarse en monoclínica en las cercanías de la grieta. Con esta transformación se produce un aumento de volumen que provoca tensiones de compresión en la punta de la misma (**Figura 3**). De hecho, el aumento de la tenacidad se produce por las tensiones de compresión generadas en los granos por la transformación martensítica que frenan la propagación de la grieta [9].



**Figura 3.** Mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fase [2].

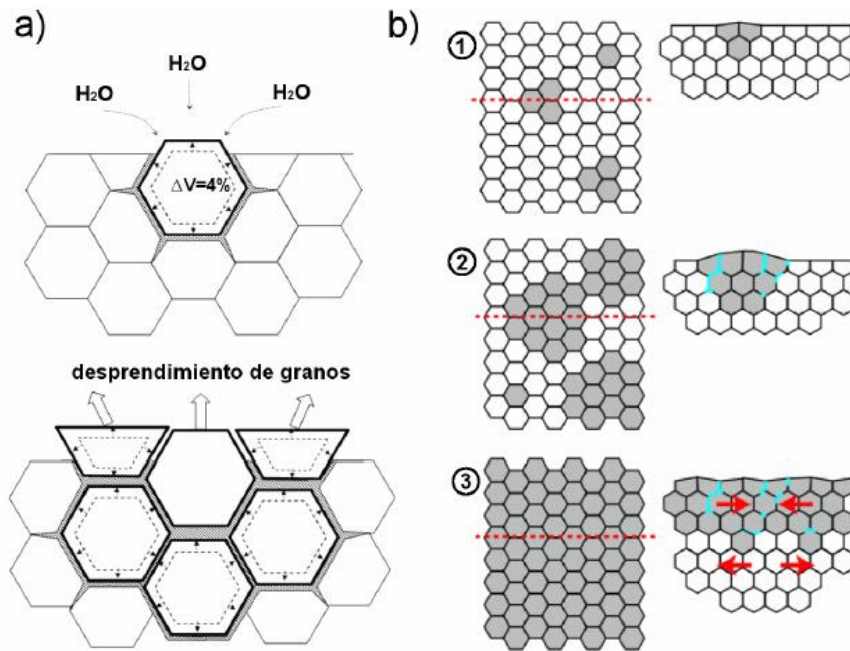
El mecanismo de aumento de la tenacidad de fractura puede resumirse como se muestra a continuación [10]:

- El campo de tensiones en las cercanías de la punta de una grieta induce la transformación de la fase tetragonal metaestable.
- La transformación  $t-m$  ocurre de forma instantánea (carácter martensítico) acompañada de un aumento de volumen.
- El cambio de volumen de la zona transformada embebida en la matriz rígida genera tensiones residuales de compresión.
- Esta compresión se opone a la propagación de la fisura e induce una tenacidad adicional a la intrínseca del material.

Además, es necesario que la fase transformada no tenga una tenacidad demasiado inferior a la de la fase metaestable para asegurar el aumento de tenacidad [9].

#### 1.1.6. Degradación hidrotérmica

La circona tetragonal policristalina estabilizada con óxidos de Itria (Y-TZP) en determinadas condiciones es muy sensible a la presencia de agua, ya sea en forma líquida o vapor, puesto que ésta puede inducir una transformación  $t-m$ . Esta transformación, conocida también como degradación hidrotérmica a baja temperatura (LTD, low temperatura degradation), se inicia en la superficie e induce micro-grietas inter-granulares debido al cambio de volumen que acompaña a la transformación de fase (ver **Figura 4**). Este fenómeno es muy acusado entre 100 y 300 °C, pero existen diversos estudios que presentan pruebas irrefutables de su existencia a la temperatura corporal en implantes ortopédicos de prótesis de cadera de 3Y-TZP que fueron extraídos después de varios años in vivo [11].



**Figura 4.** Micromecanismo de degradación hidrotérmica. a) Transformación *t-m* de un grano en la superficie inducida por la acción del agua, el cambio de volumen induce tensiones en los granos vecinos que a su vez producen su transformación, todo acompañado de microagrietamiento. b) Micromecanismo de nucleación y crecimiento en superficie y sección transversal, basado en el mecanismo mostrado en a) [3].

La consecuencia de todo esto a largo plazo es la disminución progresiva de la resistencia mecánica y la tenacidad del material, pudiendo provocar su rotura frágil. Por tanto, será de vital importancia conocer qué factores facilitan y aceleran esta transformación de fase, con el fin de evitarlos o minimizarlos en la medida de lo posible. Algunas de estas causas son mostradas a continuación:

- El tamaño y la forma del grano. Al reducir el tamaño de la partícula aumenta el área superficial respecto al volumen, propiciando que se produzca degradación hidrotérmica.
- El contenido del agente estabilizante.
- La porosidad, puesto que un material con una gran cantidad de poros en la superficie facilita el acceso del agua a su interior.
- El efecto de las tensiones residuales de cizalla y tracción en los granos.

Tal como se ha comentado anteriormente, la transformación de fase produce una reducción de las propiedades mecánicas del material. Por ello, es necesario de modificar la microestructura del mismo para retrasar o evitar la transformación de fase, para ello a continuación se muestran algunas de las principales medidas para evitar dicho fenómeno.

- Disminuir el tamaño de grano e incrementar el contenido de estabilizante retardan la transformación *t-m*. No obstante esto, se tiene que tener en cuenta que la disminución no puede ser excesiva para evitar una pérdida de tenacidad.

- Reducir la porosidad superficial.
- Aplicar tensiones de compresión, puesto que estabilizan los granos.
- Realizar el tratamiento térmico de sinterización a la temperatura recomendada. En este trabajo se realizó la sinterización del 3Y-TZP a 1450 °C (rango óptimo entre 1400-1450 °C).

Alternativamente a estos procedimientos, existen algunas técnicas destinadas a la misma finalidad como, por ejemplo, el uso de recubrimientos que tienen la finalidad de aislar la circona del medio acuoso. Dos de los materiales más utilizados para esta aplicación son la alúmina y el cerio.

Otra buena estrategia para evitar la degradación hidrotérmica es el uso de aditivos, entre los cuales destaca la alúmina, que además de retrasar este fenómeno incrementa las propiedades mecánicas, debido a que las partículas de alúmina se sitúan en los límites de grano.

Finalmente, la nitruración que es un proceso basado en la presencia de N<sub>2</sub> en los tratamientos térmicos, generando vacantes en la superficie. El resultado de esto es el aumento de la estabilidad de la fase tetragonal.

#### **1.1.7. Aplicaciones**

La circona ha sido un material muy investigado en los últimos años en el campo de la biomedicina. La principal causa de esto es la biocompatibilidad que presenta con el cuerpo humano, sumado a sus excelentes propiedades mecánicas, tal y como se ha ido comentando a lo largo del trabajo.

Entre los usos más frecuentes destaca la fabricación de cabezas femorales y, recientemente, piezas dentales. Concretamente, coronas y puentes, ya que cumple con las dos funciones esenciales en este tipo de aplicaciones, estética y resistencia mecánica [12].

Siguiendo en esta línea, la técnica de impresión 3D FDM ha permitido, debido a su versatilidad y fácil utilización, que sectores como el de la biomedicina utilicen este proceso de conformado para generar materiales biocompatibles como es el caso de la circona en este trabajo. Un ejemplo de aplicación biomédica es la impresión de materiales cerámicos para aplicaciones dentales [13].

A pesar de lo comentado con anterioridad, no solo las aplicaciones de la circona son presentes en el ámbito de los biomateriales, algunas de sus otras aplicaciones son comentadas a continuación [8]:

- Pigmentos para materiales cerámicos.
- Por su buena resistencia al desgaste han sido empleadas para fabricar componentes que operan en ambientes agresivos como el caso de piezas para máquinas de combustión.
- Por su dureza se han empleado como abrasivos.

- Por su resistencia a la corrosión y al choque térmico se han empleado como recubrimientos refractarios.
- Por su conductividad iónica a altas temperaturas han resultado ser materiales muy atractivos para fabricar celdas de combustibles y sensores de oxígeno.

Finalmente, como curiosidad comentar que también se utiliza la circona en la estabilización proteica en continuo de vinos blancos como medio filtrante [14].

## 1.2. Técnicas de conformado

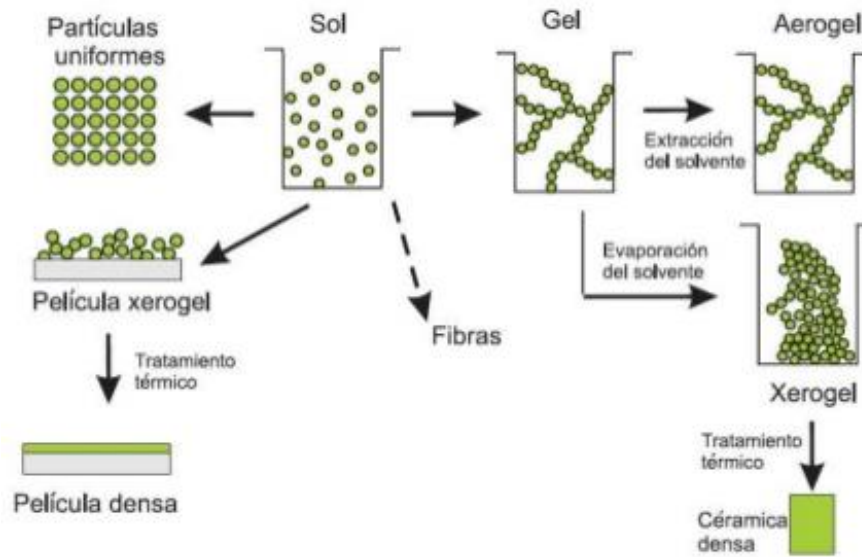
### 1.2.1. Técnica Sol-Gel

La técnica Sol-Gel se basa en la obtención de óxidos cerámicos mediante la preparación de una solución (Sol). La solución es una dispersión de partículas sólidas de diámetro inferior a los 100 nm en una fase líquida donde se encuentran suspendidas. Posteriormente, se transforma la solución en un gel (Gel) a presiones atmosféricas y temperaturas ambientales. Surge de la necesidad de sinterizar materiales controlando la porosidad de su microestructura.

El método Sol-Gel fue utilizado por primera vez en el año 1860 por Thomas Graham, pero no se comenzó a desarrollar hasta años más tarde por Rustum Roy. No obstante esto, ha sido en las últimas décadas cuando se ha empleado en la preparación de diversos materiales para controlar sus propiedades y texturas.

Durante el proceso se producen una serie de reacciones químicas muy importantes en la textura y en las propiedades que se quieren conseguir, como las que se muestran en la **Figura 5**. En esta figura se puede ver el proceso de formación Sol-Gel, así como algunas de sus opciones de procesamiento.





**Figura 5.** Esquema del proceso de elaboración de la técnica Sol-Gel [15].

Tal y como se puede ver en la **Figura 5**, esta técnica de fabricación va seguida de un tratamiento térmico de sinterización.

El principal inconveniente de esta técnica es el uso de agua en la solución. Este elemento hace que una vez se evapora, se produzca una importante reducción de volumen, que se debe tener en cuenta a la hora de calcular las dimensiones finales requeridas.

La rigidez que adquiere el gel, proviene de la migración de sus átomos durante el secado; aumentando la homogeneidad a nivel molecular. Las dimensiones de las partículas que se obtienen, rondan los 20-50 nm. Con esto se ayuda a la densificación de los compuestos a más baja temperatura que los obtenidos por métodos convencionales [16].

Finalmente, comentar que en la parte experimental no se utilizará exactamente esta técnica, sino una variante de la misma que consiste en la elaboración de un hidrogel cerámico mediante mezclado.

### 1.2.2. Impresión 3D

El inicio de la impresión 3D comienza en 1984 cuando Charles Hull, cofundador de 3D Systems, inventó la tecnología de impresión por estereolitografía (SLA). Cinco años después, S. Scott Crump desarrolló una nueva técnica de impresión 3D, llamada "Fused Deposition Modeling, FDM". Estos dos métodos son de los más extendidos en la actualidad.

Durante la década de los 90, surgieron nuevas tecnologías como *Binder Jetting* o DMLS, que se fueron desarrollando junto con las ya existentes. No obstante esto, la adquisición de una impresora 3D tenía un coste muy elevado. Un claro punto de inflexión a esta problemática fue el año 2005,

cuando el Dr. Browyer desarrolló la primera impresora con la capacidad de reproducir la mayor parte de sus piezas. De este hecho surgió el concepto de código abierto (*Open-Source*), donde cada usuario podía modificar y construir su propia impresora 3D a partir de piezas creadas por otras impresoras.

La impresión 3D se enmarca dentro de las tecnologías de “*rapid manufacturing*” en la obtención de productos finales y de “*rapid prototyping*” para la generación de prototipos, donde tradicionalmente ha sido empleada desde los años 80. De estas virtudes y de la reducción de costes ha propiciado, en los últimos años, un aumento de esta técnica. Tanto es así, que actualmente mucha gente dispone de una impresora 3D para desarrollar pequeños diseños antes de la fabricación del producto final. De esta manera, se puede tener una idea de la forma y de las dimensiones exactas que tendrá el producto final, en un tiempo muy reducido utilizando otro material, habitualmente plástico debido a su bajo coste.

En la actualidad se está produciendo un cambio de paradigma en el cual la industria deja de ser el único productor de los bienes, ya que se está creando un mercado de productos personalizados (no estandarizados) por los usuarios. Es decir, serán los encargados de diseñar aquellos productos que posteriormente consumirán; teniendo el control sobre la totalidad de los bienes y servicios. Se habrá establecido la industria en el hogar de los propios consumidores.

La exhaustiva investigación sobre la impresión 3D ha hecho posible extenderla a muchos sectores diferentes. Desde sus inicios utilizando materiales plásticos, hasta la actualidad con la impresión de materiales metálicos, cerámicos e incluso alimentarios (ver **Figura 6**). Algunas de las aplicaciones más innovadoras son la impresión de órganos, la construcción de edificios, prótesis e implantes bucales. Esta diversidad de sectores hace que la evolución de esta técnica avance exponencialmente, aportando diariamente novedades que se complementan entre los diferentes sectores.

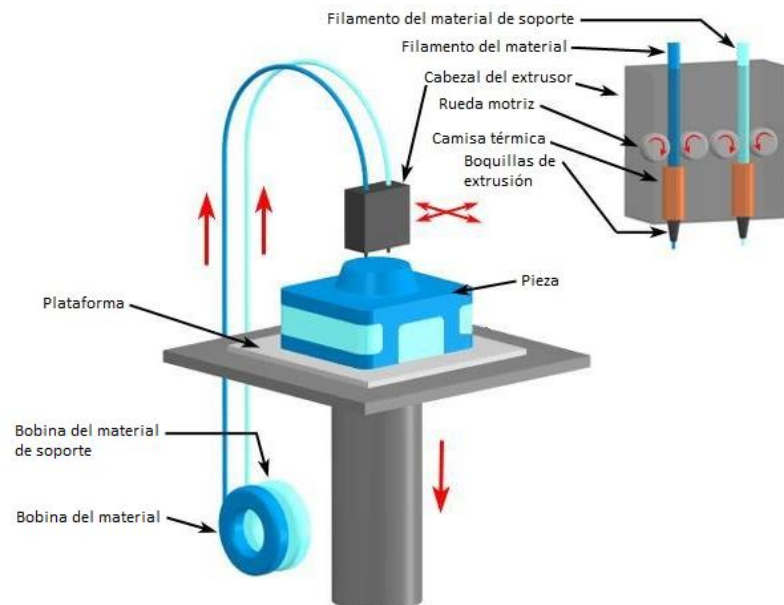


**Figura 6.** En la fotografía de la izquierda se muestra la impresora 3D *Foodini* de la marca *Natural Machines* (en fase de desarrollo) que permite imprimir alimentos pastosos mediante la técnica FDM. En la fotografía de la derecha se puede ver una muestra impresa con esta impresora [17].

Sea cual sea la técnica de impresión 3D que se vaya a utilizar, el proceso de impresión partirá del diseño del modelo 3D a partir de un programa de CAD. Seguidamente, se deberá posicionar y reparar el modelo. Por último, se configurarán los parámetros de impresión y se generará un código interpretable por la impresora. Este código tendrá instrucciones de posiciones y velocidades de los diferentes elementos de la máquina, entre otras.

Algunas de las principales técnicas de impresión 3D son comentadas a continuación:

- **Fused Deposition Modeling (FDM):** El proceso de impresión se inicia con el calentamiento de la camisa térmica. Una vez ha alcanzado la temperatura requerida, con la ayuda de una transmisión por engranajes se introduce el filamento de polímero, donde se fundirá el plástico. El material fundido es extruido en una plataforma donde es depositado capa a capa. Mediante el movimiento del cabezal y la plataforma se van efectuando los movimientos para reproducir la forma deseada (ver **Figura 7**).



**Figura 7.** Componentes de una impresora 3D de modelado por deposición fundida (FDM) [18].

En la **Figura 7** se pueden ver los movimientos relativos entre la plataforma y el cabezal de extrusión. Aclarar que dependiendo del modelo de impresora 3D que se esté utilizando, estos pueden ser diferentes.

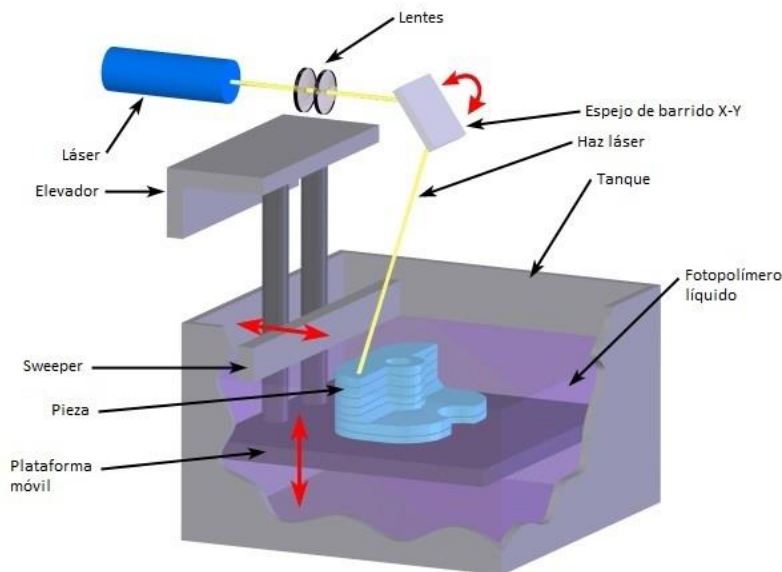
Esta tecnología es compatible con un gran número de polímeros termoplásticos. Además, haciendo algunas adaptaciones en el sistema de extrusión se pueden imprimir materiales alimentarios o cerámicos. Un claro ejemplo de esto es el presente trabajo, puesto que se utilizará la circona, un material cerámico biocompatible. Para adaptar la impresora a un

material cerámico se tienen realizar una serie de modificaciones que se detallan a continuación:

- Eliminación de la camisa térmica, ya que no es necesario fundir el material cerámico.
- Se incrementará la relación de transmisión para aumentar la fuerza del extrusor, puesto que la viscosidad de la pasta cerámica es mayor a la polimérica.
- Cambiar el extrusor de plásticos por un sistema de extrusión para cerámicos.

Finalmente, comentar que el resto de impresoras que se van a presentar a continuación son destinadas casi exclusivamente a uso industrial, puesto que su coste es más elevado y suelen requerir de una mayor formación y cuidados para su utilización.

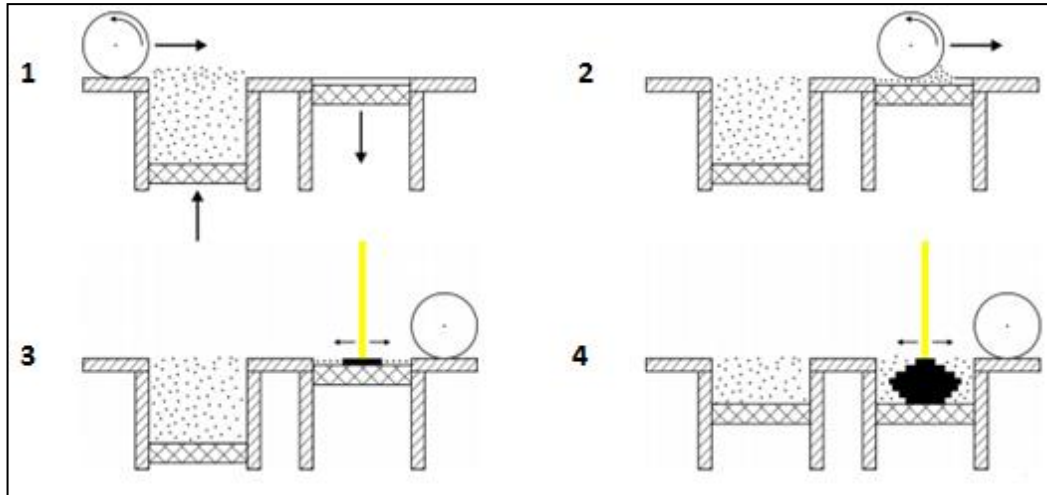
- **Stereolithography (SLA):** En la **Figura 8** se puede ver el funcionamiento de una impresora 3D estereolitográfica, donde un rayo láser de luz ultravioleta controlado por un espejo de barrido incide en una resina líquida. Este rayo va dibujando la forma del objeto capa por capa sobre la superficie de manera que esta se va solidificando. Al finalizar una capa, el *sweeper* recorre la superficie tratada y, seguidamente, la plataforma desciende la altura de la siguiente capa. Este proceso se irá repitiendo hasta obtener el volumen total de la pieza.



**Figura 8.** Funcionamiento de una impresora 3D estereolitográfica (SLA) [18].

Por último, comentar que a diferencia de otros métodos requiere un tratamiento térmico posterior. En cualquier caso, esta tecnología es generalmente utilizada para el prototipado gracias a su rapidez, aunque según la calidad de la impresora, también es posible obtener piezas funcionales [18].

- **Selective Laser Sintering (SLS):** Esta técnica se fundamenta en la sinterización del material en polvo mediante un láser de CO<sub>2</sub>. Los materiales utilizados suelen ser termoplásticos y cerámicas. En la **Figura 9** se muestra un esquema del proceso de sinterizado selectivo por láser.

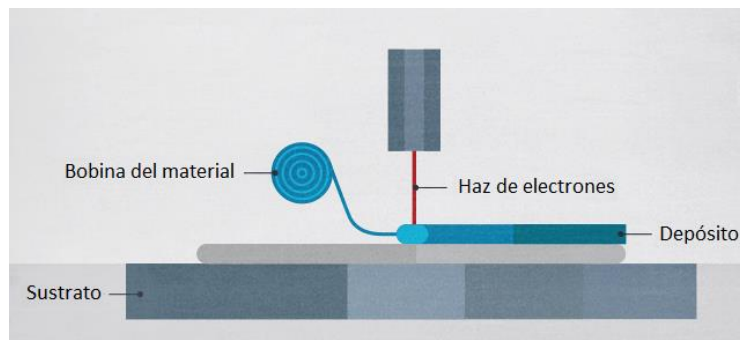


**Figura 9.** Proceso de fabricación del sinterizado selectivo láser (SLS) [18].

Este método es utilizado en el área de diseño, en la industria automovilística y en la ingeniería biomédica (las piezas impresas son biocompatibles).

El sinterizado directo de metal por láser (*Direct Metal Laser Sintering*, “DMSL”) es una técnica muy cercano al SLS, pero en este caso se utiliza un láser de fibra óptica y está reservado para materiales metálicos [18].

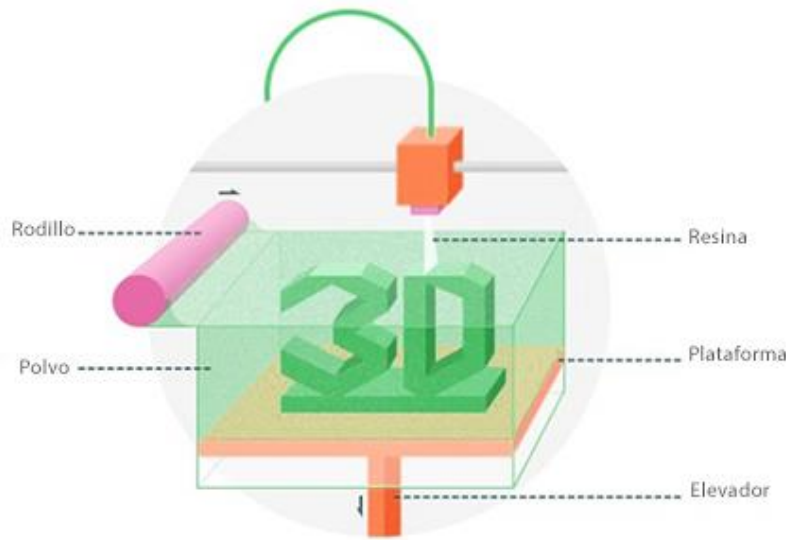
- **Electron Beam Fabrication (EBF):** En la **Figura 10** se puede ver la técnica de impresión EBF. Está técnica consiste en la utilización de un filamento de metal, el cual se va fundiendo mediante la incidencia de un haz de electrones en un entorno de vacío [18].



**Figura 10.** Impresión 3D basada en la fabricación por haz de electrones (EBF) (Adaptada de [19]).

La fusión por haz de electrones (*Electron Beam Melting*, “EBM”) es una técnica muy similar al proceso mostrado en la **Figura 9**, pero en esta ocasión se utiliza un haz de electrones en un entorno de vacío. Su uso está limitado para materiales metálicos. Los ámbitos de aplicación de esta tecnología son la industria biomédica, en la fabricación de prótesis, y la industria aeronáutica, ya que se obtienen piezas de gran precisión [18].

- **Binder Jetting:** Esta técnica consiste principalmente en la pulverización de un aglutinante líquido sobre un lecho de polvo que luego se solidificará. Permite crear piezas de yeso, arena, cerámica y recientemente plástico (ver **Figura 11**).



**Figura 11.** Impresión 3D *Binder Jetting* [18].

Una de las ventajas que presenta este método es que permite imprimir en varios colores diferentes partes de una pieza, gracias a la utilización de aglutinantes coloreados [18].

Finalmente, mencionar dos técnicas de impresión 3D importantes como son la impresión 3D *PolyJet* y *Laminated Object Manufacturing* (LOM).

### 1.3. Estado del arte de la impresión 3D en materiales cerámicos base $ZrO_2$

De un tiempo a esta parte, la impresión 3D está siendo objeto de estudio por gran parte de la comunidad científica, y valorada por expertos en economía como una tecnología con gran peso relativo en el cambio de paradigma industrial y de producción al que de hecho ya se está asistiendo. El principal motivo para atribuirle esta característica proviene de su actual rápida expansión desde el ámbito industrial (la impresión 3D se lleva empleando desde los años 80 como tecnología de *rapid*

*prototyping* a nivel industrial) hasta el doméstico. Esto se debe a que grupos de personas se han encargado de estructurar la información asociada a la impresión 3D, convirtiéndola en una tecnología asequible económicamente, fácil de aprender, auto-replicable (ya que con una impresora se pueden imprimir las piezas para generar una nueva), y en definitiva, con gran potencial para cubrir las necesidades cotidianas con las que la sociedad se encuentra [20].

Originalmente, en la impresión 3D se utilizaban plásticos. Sin embargo, esto poco a poco fue cambiando hasta la situación actual, donde también se utilizan metales, alimentos, entre otros materiales. Concretamente, en esta sección se muestran una serie de artículos recientes relacionados con la impresión 3D de materiales cerámicos.

Según el artículo “Extrusion-based 3D printing of ceramic components” de M.Faes *et al.* [21], la ingeniería relacionada con los cerámicos juega un papel muy importante en la industria actual. Prevé que la utilización de cerámicos en los próximos años tendrá un gran peso en nuestra sociedad, sobre todo por lo que respecta al ámbito biomédico. La técnica de impresión 3D permite reducir el coste de los procesos de fabricación, ofrecer una mayor complejidad, obtener piezas totalmente personalizadas en cuanto a forma y composición y un mayor control de la producción. Todo esto ha sido posible con la utilización de polímeros mezclados con cerámica, con el fin de crear unas propiedades adecuadas a las necesidades de esta técnica. Este proceso hace que el cerámico adquiera una textura gelida, aumentando su viscosidad y mejorando así el proceso de extrusión.

En el artículo “A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)” de Ben Utela *et al.* [22], se muestra una primera introducción y organización sobre el uso de la impresión 3D con cerámica. En el mismo se presentan cinco pasos: formulación del polvo, selección del método aglutinante, formulación y ensayo de aglutinante, especificación del proceso de impresión y especificación del postprocesado.

Ezra Feilden *et al.* [23] presentan en su papel “Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks” el *robocasting*, una técnica de impresión 3D que puede ser capaz de conseguir pastas cerámicas con baja porosidad y alta resistencia. Para tal fin, optimizará una formulación de hidrogel para su uso como pasta de extrusión para el *robocasting*. También, se caracterizan las propiedades reológicas de la pasta y se optimiza el proceso de impresión, con el fin de conseguir piezas cerámicas monolíticas densas.

J.Ebert *et al.* exponen en su artículo “Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia” [24] las ventajas de la impresión 3D de prótesis dentales base circona. Según este documento, las técnicas CAD/CAM no son tan precisas como lo son las técnicas de impresión. Además, estos métodos pueden provocar microfisuras en el material. Uno de los principales problemas que experimenten las

probetas impresas, se produce a lo largo del proceso de postprocesado. Concretamente, durante el proceso de pérdida de humedad de las muestras impresas, donde el material se puede agrietar.

En relación con la configuración del diseño 3D realizado, el artículo “High-strength cellular ceramic composites with 3D microarchitecture” de Jens Bauer *et al.* [25] muestra las propiedades mecánicas y estructurales de diferentes tipos de microarquitecturas impresas en 3D con cerámica.

En el artículo “Analysis of the mechanical response of biomimetic materials with highly oriented microstructures through 3D printing, mechanical testing and modeling” de Enrique Escobar de Obaldia *et al.* [26] investigan sobre la orientación de la microestructura a través de la impresión 3D. Este estudio se basa en un molusco (Chiton tooth) que posee una microestructura de columnas hexagonales muy robusta.

Uno de los problemas más importantes en la impresión 3D de materiales cerámicos es la porosidad; repercutiendo negativamente en las propiedades mecánicas. Además, si se quieren obtener buenos resultados, se requiere un conocimiento reológico preciso del material. Otro de los problemas importantes es la pérdida de la forma en el proceso de sinterización. Esto hace que hoy en día esta técnica no esté aún muy extendida en el ámbito industrial, aunque su futuro es prometedor debido a las ventajas competitivas que presenta, tales como: reducción de costes y tiempos de ejecución, mayor complejidad de las piezas fabricadas...

## 1.4. Reología

### 1.4.1. Motivación

El sector cerámico ha comprendido la importancia del control de las propiedades reológicas de sus formulaciones de cara a la obtención de materiales con mayor homogeneidad microestructural, con menos defectos y mayor reproducibilidad [27].

Las suspensiones cerámicas son sistemas complejos en los que la fase sólida, las partículas, pueden interaccionar entre sí o interaccionar con las moléculas del medio de dispersión o con las sustancias empleadas como aditivos de procesamiento. Esto hace que, en general, las suspensiones cerámicas se comporten como fluidos complejos con una estabilidad limitada en el tiempo. Esto dificulta en muchos casos la medida experimental del comportamiento reológico y la interpretación de los resultados obtenidos. Un caso típico es el de las medidas de oscilación que, a menudo, requieren tiempos de medida prolongados durante los cuales puede producirse la desestabilización de la suspensión, limitando su aplicación [27].



Por tanto, las medidas reológicas son la herramienta más importante para caracterizar la estabilidad de una suspensión e incluso para determinar el papel de las fuerzas de interacción entre partículas [28].

En la impresión 3D de pastas cerámicas es fundamental tener controladas las propiedades del material a imprimir. El hecho de que se imprimirá a temperatura ambiente (sin poder variar la temperatura en el momento de la impresión) y del uso del gelidificante Pluronic® F-127, que varía de manera repentina su viscosidad, son dos motivos de peso que justifican la importancia de la caracterización reológica de la pasta.

Asimismo, otro de los motivos es la complicación suscitada por el hecho de que la pasta con la que se trabajará es una suspensión cerámica; generando las complicaciones anteriormente mencionadas.

Finalmente, una condición básica para garantizar una buena impresión, es que el fluido se comporte como un fluido newtoniano, para garantizar un caudal relativamente constante durante este proceso. Para este fin, también será de ayuda una correcta caracterización reológica.

#### **1.4.2. Introducción**

El término **reología** proviene de las raíces griegas “*rheo*”, que significa flujo y de “*logos*” que significa estudio, es decir, estudio del flujo. Este fue propuesto en 1929, por Eugene Cook Bingham y Markus Reiner, durante el transcurso del Tercer Simposio de Plasticidad [27].

El DRAE (Diccionario de la Real Academia Española) define reología como “*estudio de los principios físicos que regulan el movimiento de los fluidos*”. No obstante esto, esta definición es demasiado generalista, con lo que se prefiere dar una definición alternativa del Diccionario Esencial de las Ciencias de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales que define reología como “*el estudio de la deformación y el flujo de la materia, especialmente el flujo de fluidos no newtonianos y el flujo plástico de sólidos*”.

Los avances más importantes de la reología, desde sus inicios hasta la actualidad, se muestran en la **Tabla 3**.

**Tabla 3.** Acontecimientos históricos más importantes de la reología.

Origen	Acontecimiento
1678	Sólido elástico ideal. Módulo de Young propiedad intrínseca del material.
1687	Líquido newtoniano. Aparición del concepto de viscosidad. Viscosidad propiedad intrínseca del material <sup>(1)</sup> .
Siglo XIX	Origen de la viscoelasticidad.
Inicio del siglo XX	Primeros modelos no-lineales (Ostwald-de-Waele, Herschel-Bulkley).
Inicio del siglo XX	Primeros modelos de viscoelasticidad no-lineal.
1929	Surge el término de reología de la mano de Eugene Cook Bingham y Markus Reiner, durante el transcurso del Tercer Simposio de Plasticidad.
Segunda mitad del siglo XX	Ecuaciones constitutivas. Desarrollo de modelos diferenciales.
Segunda mitad del siglo XX	Progresos notables en la caracterización reológica y en los métodos experimentales, debidos, en parte, a una mejora de los equipos experimentales.
Segunda mitad del siglo XX	Estudio del comportamiento de materiales avanzados y en especial la reología de suspensiones cerámicas de coloides. Se empiezan a caracterizar fluidos electrorreológicos y magnetorreológicos <sup>(2)</sup> .
1960	Surgen teorías basadas en los elementos finitos, dando lugar a la reología computacional.
<b>Nota:</b> (1) Matizar que fue Maurice Marie Alfred Couette, en 1890, quien demostró que la viscosidad es una propiedad intrínseca del material. (2) Los fluidos electrorreológicos y magnetorreológicos son fluidos que varían bruscamente su viscosidad bajo la acción de un campo eléctrico y magnético, respectivamente.	

En la actualidad, la reología forma un papel muy importante en industrias de todo tipo, algunas de las cuales se detallan a continuación:

- Industrias de procesamiento de plásticos, pinturas, pegamentos y fibras sintéticas.
- Industrias alimentarias, farmacéuticas, petroleras, metalúrgicas, biotecnológicas, vidrieras y en la producción de productos cosméticos y de higiene personal [27] [29].
- En operaciones de la industria cerámica, desde los efectos del mezclado y la molienda, la adecuación de condiciones para distintos procesos de conformado, etc [28].

En todas estas industrias interviene la reología, ya sea en la caracterización de los materiales, en su producción o en el control de calidad.

#### 1.4.3. Diferenciación entre sólido y líquido. Número de Deborah

Conceptualmente, un **fluido** es toda sustancia capaz de deformarse continuamente cuando le aplicamos un esfuerzo de cizalla, por pequeño que sea este [30]. A los fluidos pertenecen los líquidos y los gases. Con carácter general, el **líquido** es el estado de agregación de la materia que presenta

fuerzas cohesivas intensas en comparación con el gas, densidad constante (fluido incompresible), adaptándose al volumen donde se aloja, y superficie libre. Mientras que el **gas** es el estado de agregación de la materia que presenta fuerzas cohesivas débiles, densidad variable (fluido compresible) y no superficie libre.

La diferencia entre un líquido y un gas no suele presentar complicaciones, a diferencia de lo que ocurre con los sólidos y los líquidos.

Los materiales ideales pueden clasificarse en 4 grupos [27]:

- El **sólido rígido perfecto** es aquel que se considera que no sufre deformaciones.
- El **sólido elástico ideal** sufre una deformación proporcional al esfuerzo aplicado. Cuando se interrumpe el esfuerzo, recuperan su posición inicial.
- El **fluido aviscoso** (o de Pascal) es el fluido que no opone resistencia a fluir.
- Al aumentar el esfuerzo aplicado en un **fluido newtoniano**, aumenta de manera proporcional la velocidad de cizalla. La consecuencia de este proceso es que sufren una deformación irreversible, fluyen.

Obviamente, esta idealización de los materiales no se corresponde con la realidad, pero sirve como introducción de otros conceptos que se tratarán a lo largo de esta sección y en secciones posteriores.

La reología, como ya se ha visto en su definición en el **Apartado 1.4.2**, se ocupa de todo tipo de materiales. No obstante esto, su mayor relevancia reside en la amplia gama de materiales existentes entre el fluido newtoniano y el sólido elástico ideal.

En la práctica, la mayoría de los materiales tienen un comportamiento intermedio entre estos dos extremos, de manera que disipan parte de la energía de deformación al fluir, mientras que almacenan otra parte, que se utiliza en recuperar parcialmente la forma original al desaparecer la fuerza externa. Estos materiales reciben el nombre de **fluidos viscoelásticos** [31].

Por otro lado, al punto donde se produce la transición de comportamiento elástico a viscoso se llama **punto de flujo**. A este punto también se le puede llamar como tensión de fluencia o esfuerzo umbral.

En las suspensiones concentradas con estructura de gel puede existir un **punto de flujo estático**, que es el medido en la muestra sin perturbación. Por el contrario, el punto que exhibe la muestra una vez destruida completamente la estructura al cizallar se denomina **punto de flujo dinámico** [27].

Barnes y Walters fueron los responsables, en su trabajo “The yield stress myth?” publicado en 1985, de cuestionar la existencia del punto de flujo. En él argumentaban que lo que ocurre es que por debajo de este punto el material presenta una viscosidad mucho más elevada que la que presenta

por encima de este, cuando el material empieza a fluir de manera evidente. Por esta razón, a este punto le llamaron **punto de flujo aparente** [27].

En cualquier caso, el punto de flujo sigue teniendo validez en varias aplicaciones ingenieriles y sigue siendo útil desde un punto de vista conceptual.

Los sólidos presentan un comportamiento elástico (siempre y cuando no se haya superado el límite elástico) y los líquidos un comportamiento viscoso, es decir, sufren una deformación irreversible, fluyen.

Así pues, si lo que hace que un material se le considere un sólido es que presente un comportamiento elástico y un líquido un comportamiento viscoso, ¿cómo se puede hacer para establecer una diferenciación y más cuando esta no resulta evidente?

La respuesta es el **número de Deborah**, que establece que dependiendo del esfuerzo de cizalla y tiempo aplicado, un material puede ser considerado un líquido o un sólido.

Para comprender el comportamiento reológico de un material es necesario definir unos tiempos característicos del material y del experimento realizado. De la relación existente entre esos tiempos se derivará el comportamiento. Estos tiempos son mostrados a continuación [31]:

- El comportamiento reológico de un material va a depender de si su estructura es función de las condiciones de flujo a las que está sometido o si no lo es. Si la estructura es dependiente de las condiciones de flujo, entonces hay que considerar un tiempo característico denominado **tiempo estructural** ( $t_s$ ). El tiempo estructural de un material mide el tiempo necesario para que éste adapte su estructura a la nueva estructura de equilibrio correspondiente a un cambio en el esfuerzo o la deformación.
- Cuando el material se somete a deformaciones, pueden aparecer tensiones internas debido a un cambio de posición u orientación de las moléculas en el seno del fluido, aun cuando no se produzca un cambio de estructura, tensiones que necesitan un cierto tiempo para desaparecer. Este tiempo, llamado **tiempo de relajación** ( $\lambda$ ), es también característico del material y mide el tiempo que requiere un material para adaptarse a la deformación.
- Por último, hay que considerar que el comportamiento observado en un material puede depender del **tiempo experimental** ( $t_E$ ) y de su relación con los tiempos característicos del material. Así, por ejemplo, si el tiempo experimental es menor que el de relajación, el material no tiene tiempo de relajarse y disipa la energía suministrada, con lo cual esta puede ser recuperada al retirar el esfuerzo y se observa un comportamiento elástico. En cambio, si el tiempo experimental es superior al de relajación, el material se relaja disipando la energía en forma de calor y se observa un comportamiento viscoso.

La relación entre el tiempo de relajación y el experimental es el **número de Deborah** ( $D$ ):

$$D = \frac{\lambda}{t_E} \quad (1)$$

De estos tres tiempos, como se ha visto, el estructural y el de relajación son característicos del material, mientras que el experimental es característico del ensayo [31].

Así pues, un sólido elástico posee tiempos estructurales muy largos ( $\lambda \rightarrow \infty$ ), por lo que el número de Deborah será elevado. Por el contrario, un líquido viscoso ( $\lambda \rightarrow 0$ ), para el agua ( $\lambda = 10^{-12}$  s), presentará valores de  $D$  bajos [27]. Finalmente, los fluidos viscoelásticos poseerán un número de Deborah cercano a 1 [31].

#### 1.4.4. Viscosidad

La **viscosidad** ( $\eta$ ) (o también  $\mu$  según la referencia bibliográfica) es una propiedad físico-química de los fluidos y representa la resistencia que presentan estos a fluir [32]. Es el parámetro más importante en la caracterización reológica de una sustancia. De una manera similar, es el equivalente en los sólidos al módulo de Young [33].

A esta viscosidad también se le puede llamar *viscosidad dinámica* o *absoluta* en flujo estacionario (es el flujo en el que la velocidad en cada punto no varía con el tiempo), sobre todo si se diferencia de la cinemática, y tiene las unidades del sistema internacional de  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ .

Para ilustrar mejor el concepto de viscosidad se partirá del ejemplo clásico de dos placas paralelas (A y B) separadas por un fluido con un espesor ( $dy$ ) (ver **Figura 12**). La placa B restará fija y en la placa A se le aplicará una fuerza constante de cizalla  $F$  que hará desplazarse la placa a una velocidad constante  $du$ . El **esfuerzo de cizalla** ( $\tau$ ) aplicado que actuará en la placa transmitiéndose en el fluido es:

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ (Pa)} \quad (2)$$

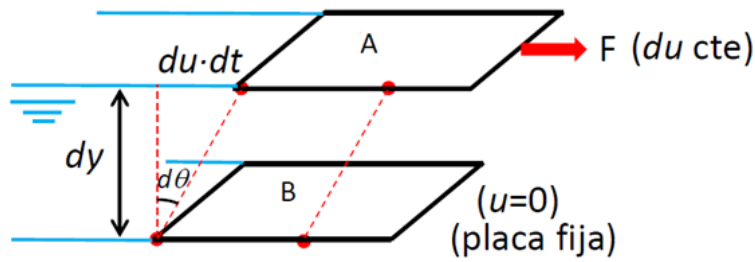
donde  $A$  es el área de contacto de la placa con el fluido.

La **deformación** ( $\gamma$ ) del fluido queda definido como:

$$\gamma = \frac{du}{dy} \quad (3)$$

Si se deriva respecto al tiempo se obtiene la **velocidad de deformación** ( $\dot{\gamma}$ ):

$$\dot{\gamma} = \frac{\gamma}{dt} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (4)$$



**Figura 12.** Representación gráfica de un fluido en flujo laminar <sup>(3)</sup> y estacionario entre dos placas paralelas [34].

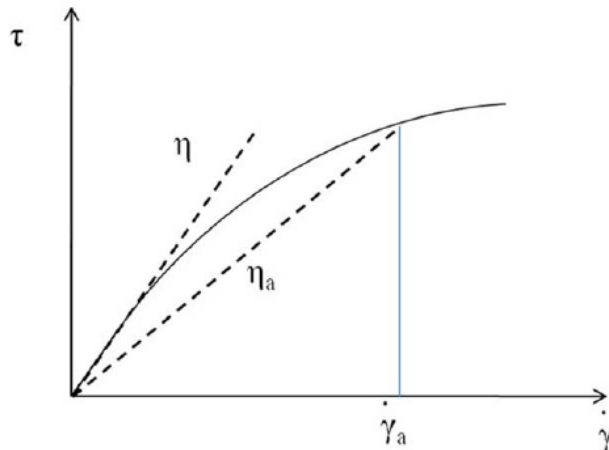
**Nota:** (3) Es el flujo que se caracteriza por un movimiento del fluido ordenado. Es propio de fluidos muy viscosos y/o los que se desplazan a bajas velocidades.

Finalmente, la **ley de Newton de la viscosidad** queda definida como:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

Los fluidos que cumplen con la ley de Newton son los **fluidos newtonianos**. Las características de estos se describirán en el **Apartado 1.4.5**.

Por otro lado, la **viscosidad aparente** ( $\eta_a$ ) es un valor ficticio que se define a partir de la curva tensión-velocidad de deformación (curva de flujo) para el fluido en estudio, tal y como se representa en la **Figura 13**. Así pues, la viscosidad aparente a una velocidad de deformación determinada ( $\dot{\gamma}_a$ ) es la pendiente de la recta secante que une el origen de la gráfica con el punto de la curva a esa velocidad de deformación [35].



**Figura 13.** Curva de flujo de la viscosidad aparente de un fluido [35].

La viscosidad aparente es igual a la viscosidad de la ley de Newton. Por el contrario, para el resto de fluidos, la viscosidad aparente no será igual a su viscosidad, ya que no cumplirán con esta ley, tal y como se verá en el **Apartado 1.4.5**.

La **viscosidad cinemática** ( $\nu$ ) se define como:

$$\nu = \frac{\eta}{\varphi} \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (6)$$

donde  $\varphi$  es la densidad del material en kg/m<sup>3</sup>.

El **índice de viscosidad** (I.V.) es la medida de la variación de la viscosidad en los lubricantes líquidos (aceites) en función de la temperatura. Esta es una medida arbitraria que fue introducida en 1929 por Dean y Davis [36].

En el índice de viscosidad se compara la viscosidad del aceite dado con dos aceites patrón: el *parafínico* (varía poco su viscosidad con la temperatura) y el *naftalénico* (varía mucho su viscosidad con la temperatura). Al primero se le da un valor de I.V. de 100 y al segundo de 0. Contra más alto sale el valor del índice de viscosidad, más estable es el aceite a los cambios de temperatura [36].

Finalmente, se muestran las viscosidades de algunos fluidos newtonianos (ver **Tabla 4**). Aclarar que se ha obviado adjuntar algún fluido no-newtoniano porque se tienen que conocer muy bien las condiciones del ensayo (velocidad de deformación, historia...) y, en las fuentes consultadas, no se proporcionaban todos los datos necesarios.

**Tabla 4.** Viscosidades de algunos fluidos a presión atmosférica y a 20°C (a menos que se especifique otra cosa) [37].

Fluido	Viscosidad (mPa·s)
Glicerina	1490
Alcohol etílico	1,2
Agua	1
Amoniaco	0,22
Aire	0,018
Hidrogeno, 0°C	0,009

#### a) Variables que influyen en la viscosidad

La viscosidad de un fluido puede verse afectada por diversos factores. Los más importantes se comentarán seguidamente.

##### La naturaleza del fluido

Es evidente que según la naturaleza del fluido, este variará su comportamiento respecto a la viscosidad. Un claro ejemplo de esto es el incremento de partículas sólidas en una suspensión, ya que generalmente hará aumentar la viscosidad del fluido. De igual modo, la forma de estas influirá en la viscosidad, siendo la forma esférica la que menos beneficia su incremento [27]. Por último, el uso de

determinados aditivos como, por ejemplo, las *sustancias defloculantes* (sustancias que favorecen la repulsión entre partículas en un medio líquido) modificará la viscosidad del fluido.

### La temperatura

La temperatura es uno de los parámetros más importantes a la hora de medir la viscosidad de un fluido, ya que hay una fuerte dependencia entre ellos. Además, durante el transcurso del ensayo puede haber variaciones en la temperatura del fluido. Una velocidad de deformación elevada hará aumentar la temperatura del fluido, probablemente, de una manera más rápida que el equipo enfríe la temperatura del mismo.

Con carácter general, la viscosidad de un líquido disminuye al aumentar la temperatura. Por el contrario, los gases tienden a aumentar la viscosidad al aumentar la temperatura.

En los fluidos newtonianos se puede describir de manera aproximada esta disminución mediante la **ley de Arrhenius**:

$$\eta = A \cdot e^{-B/T} \quad (7)$$

donde  $A$  y  $B$  son dos constantes del material y  $T$  es la temperatura absoluta [27].

### La presión

Con carácter general, la viscosidad de los líquidos aumenta al aumentar la presión, a excepción del agua por debajo de 30°C, en cuyo caso disminuye primero y luego aumenta exponencialmente. No obstante esto, la presión no juega un papel relevante en valores de  $\pm 1$  bar con respecto a la presión atmosférica. Por tanto, solo quedaría excluido de esto los procesos que se realizasen a presiones elevadas como, por ejemplo, los 50 MPa típicos del moldeo por inyección de cerámicas [27].

### La velocidad de deformación

Otro de los factores más influyentes en la viscosidad de un fluido es la velocidad de deformación, a excepción de los fluidos newtonianos que no se ven afectados por este parámetro.

Básicamente, existen dos comportamientos ante la velocidad de deformación, que son detallados a continuación [27]:

- La **fluidificación por cizalla** es la disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación en flujo estacionario. A los fluidos que presentan este comportamiento se los denomina *sustancias fluidificantes*. Ejemplos de este tipo de sustancias son los *fluidos plásticos* y los *fluidos pseudoplásticos*.



- El **espesamiento por cizalla** es el aumento de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación en flujo estacionario. A los fluidos que presentan este comportamiento se los denomina *sustancias espesantes*. Ejemplo de este tipo de sustancias son los *fluidos dilatantes*.

Los fluidos presentados en esta sección, así como otros, se verán más detalladamente en el **Apartado 1.4.5.**

#### El tiempo

Ciertos fluidos presentan un cambio en su comportamiento con el tiempo aunque se mantenga constante la velocidad de deformación. Comentar que hay dos tipologías de *fluidos dependientes del tiempo* asociadas al fenómeno de la **tixotropía** (*fluidos tixotrópicos*) y al de la **reopexia** (*fluidos reopécticos*). Estos fluidos serán presentados en el siguiente apartado.

#### **1.4.5. Comportamientos reológicos**

Dependiendo de la respuesta viscosa del fluido ante la velocidad de deformación, esfuerzo de cizalla, la historia de deformación..., el fluido podrá ser caracterizado como fluido newtoniano o no-newtoniano [38].

##### **a) Fluidos newtonianos**

Los **fluidos newtonianos** cumplen con la *ley de Newton* de la viscosidad ( $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ ) y con los siguientes requisitos:

- Proporcionalidad entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación, donde la constante de proporcionalidad es la viscosidad.
- La viscosidad no varía con la velocidad de deformación.
- La viscosidad puede variar por la temperatura o la presión.
- La viscosidad no varía con el tiempo.

Para ilustrar mejor que es un fluido newtoniano se representará la *curva de flujo* y la *curva de viscosidad* (ver **Figura 14**). La **curva de flujo** es la representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación. Por otro lado, la **curva de viscosidad** es la representación gráfica de la viscosidad en función de la velocidad de deformación.

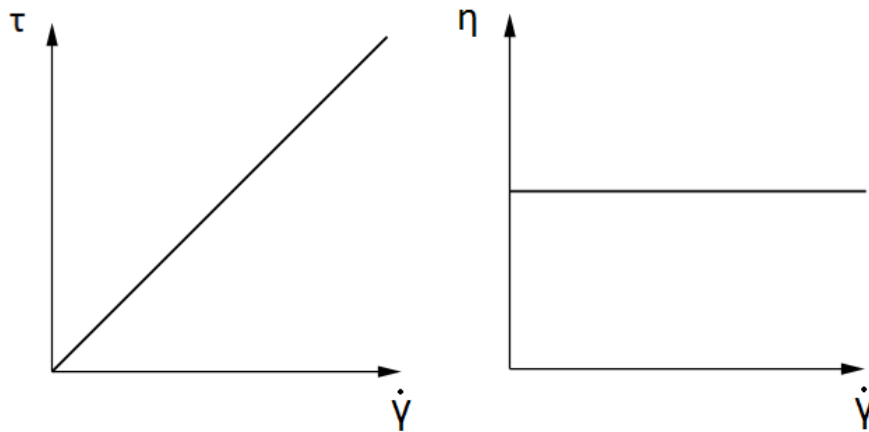


Figura 14. Curva de flujo y curva de viscosidad de un fluido newtoniano.

Finalmente, ejemplos de fluidos newtonianos serían el agua y la glicerina [39].

### b) Fluidos no-newtonianos

Los **fluidos no-newtonianos** son aquellos que no cumplen con todos los requisitos de los fluidos newtonianos. A continuación se muestran las características de los fluidos no-newtonianos:

- No proporcionalidad entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de deformación.
- Dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación.
- La viscosidad puede variar por la temperatura o la presión.
- La viscosidad puede variar con el tiempo.

La mayoría de fluidos pertenecen a este grupo y presentan un comportamiento más complejo. Se pueden clasificar en 2 grupos:

- *Fluidos no-newtonianos independientes del tiempo.*
- *Fluidos no-newtonianos dependientes del tiempo.*

#### Fluidos no-newtonianos independientes del tiempo

El comportamiento reológico de este tipo de fluidos es independientes del tiempo, por lo cual sólo depende de la velocidad de deformación, por lo que la tensión puede expresarse como:

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (8)$$

Algunos de estos fluidos requieren un esfuerzo de cizalla mínimo para comenzar a moverse o deformarse. A esta tensión mínima se le llama *esfuerzo umbral*. A partir de esta consideración, los **fluidos no-newtonianos independientes del tiempo** pueden subdividirse en *fluidos no-newtonianos sin esfuerzo umbral* y *fluidos no-newtonianos con esfuerzo umbral* [39].

a) Fluidos no-newtonianos sin esfuerzo umbral

El comportamiento de este tipo de fluidos se aproxima mediante la **ley potencial**:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (9)$$

donde  $k$  y  $n$  son constantes para un fluido particular. Contra más elevado sea el valor de  $k$ , más viscoso será el fluido. El valor de  $n$  es la medida del grado de comportamiento no-newtoniano. Contra más alejado sea este valor de la unidad, más pronunciadas serán las propiedades no-newtonianas del fluido [39].

Dependiendo del valor de  $n$  se pueden tener dos tipos de fluidos:

- **Pseudoplásticos** (*shear-thinning*),  $n < 1$ .
- **Dilatantes** (*shear-thickening*),  $n > 1$ .

La curva de flujo y viscosidad de estos fluidos se muestran en la **Figura 15**.

b) Fluidos no-newtonianos con esfuerzo umbral

Algunos fluidos muestran una *tensión de fluencia* ( $\tau_0$ ), por debajo de la cual el comportamiento es similar a un sólido. Por encima de este valor se comportará como un fluido viscoso. Aclarar, como ya se comentó en el **Apartado 1.4.3**, que este valor no existe, pero a nivel ingenieril sigue siendo útil.

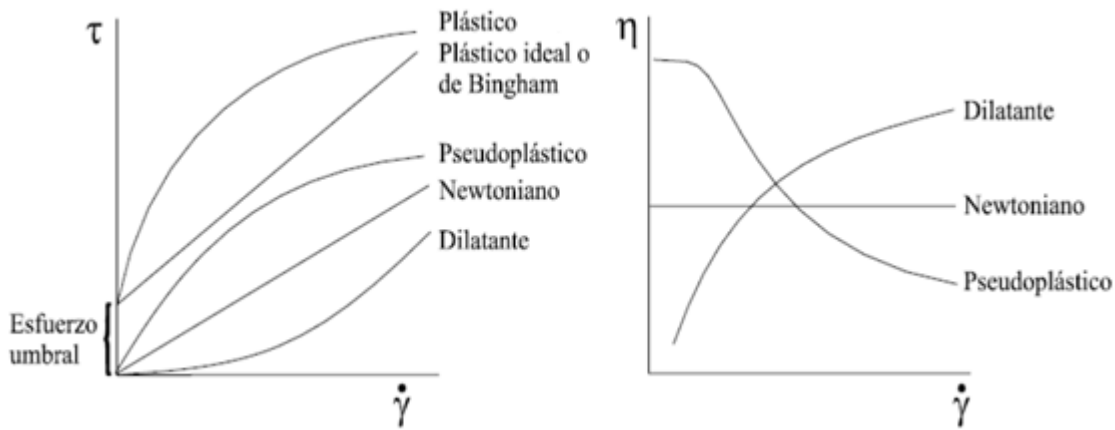
Dos de los modelos más comunes para describir este tipo de fluidos son el **modelo ideal de Bingham** (ecuación ( 10 )) y el **modelo ideal de Herschel-Bulkley** (ecuación ( 11 )).

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma} \quad (10)$$

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (11)$$

Los fluidos que se ajustan al comportamiento del *modelo ideal de Bingham* se llaman **fluidos plásticos ideales** (o de Bingham), mientras que los que se comportan como el *modelo ideal de Herschel-Bulkley* se denominan **fluidos plásticos**.

La curva de flujo de estos fluidos se muestra en la **Figura 15**.



**Figura 15.** Curva de flujo y curva de viscosidad de los distintos tipos de comportamiento reológico (Adaptada de [40]).

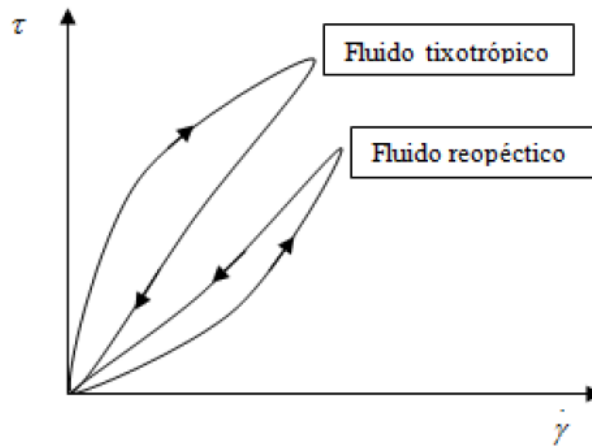
#### Fluidos no-newtonianos dependientes del tiempo

El comportamiento de estos fluidos, además de depender de la velocidad de deformación, está sujeto a la *historia* de deformación del fluido y del tiempo que ha estado sometido a un esfuerzo de cizalla.

En estos fluidos la viscosidad aparente depende del tiempo, dando lugar a lazos de histéresis en ciclos de carga alternada [39]. Según el comportamiento que presentan se pueden clasificar en:

- **Fluidos tixotrópicos:** Son aquellos que disminuyen la viscosidad aparente bajo esfuerzo de cizalla constante [27]. Claro ejemplo de esto son las suspensiones concentradas, emulsiones, soluciones de proteínas y productos alimenticios [39].
- **Fluidos reopécticos:** Son aquellos que aumentan la viscosidad aparente bajo esfuerzo de cizalla constante [27]. Claro ejemplo de esto son las suspensiones coloidales, pasta de cemento y petróleo [39].

En la **Figura 16** se puede ver una representación gráfica de estos dos comportamientos.



**Figura 16.** Curvas de flujo para fluidos dependientes del tiempo [39].

Los *fluidos dependientes del tiempo* se consideran inelásticos y se representan por una función de viscosidad que depende del tiempo. En principio, se asume que la respuesta de la sustancia a un esfuerzo es instantánea y que la dependencia del tiempo es consecuencia de cambios en la propia estructura del material (a nivel micro y macroestructural) [27].

Así pues, los *fluidos dependientes del tiempo* no deben confundirse con los *fluidos viscoelásticos* que se comentarán en la siguiente sección. Además, debe tenerse en cuenta que muchos materiales pueden ser dependientes del tiempo y viscoelásticos a la vez [27].

### c) Fluidos viscoelásticos

Los *fluidos viscoelásticos* muestran características mixtas tanto de fluido viscoso como de sólido elástico (muestran recuperación elástica parcial después de la deformación) [39].

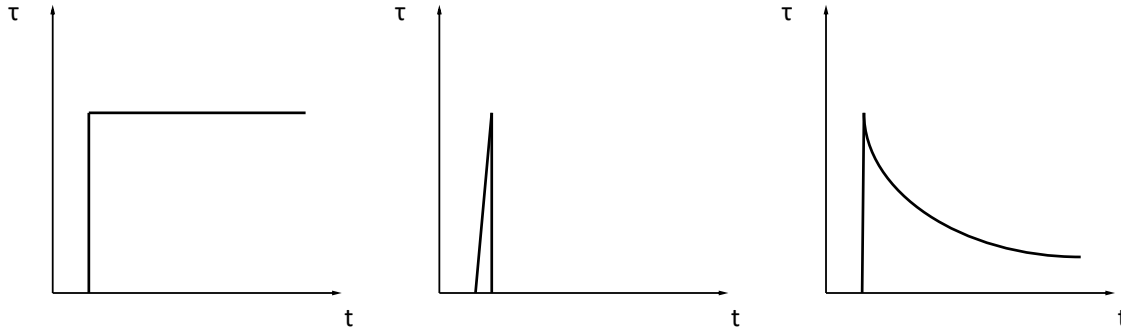
El modelo más básico para describir este tipo de comportamientos es el **modelo viscoelástico de Maxwell**:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{G} \cdot \dot{\tau} + \frac{1}{\eta} \cdot \tau \quad (12)$$

donde  $G$  es el módulo de elasticidad.

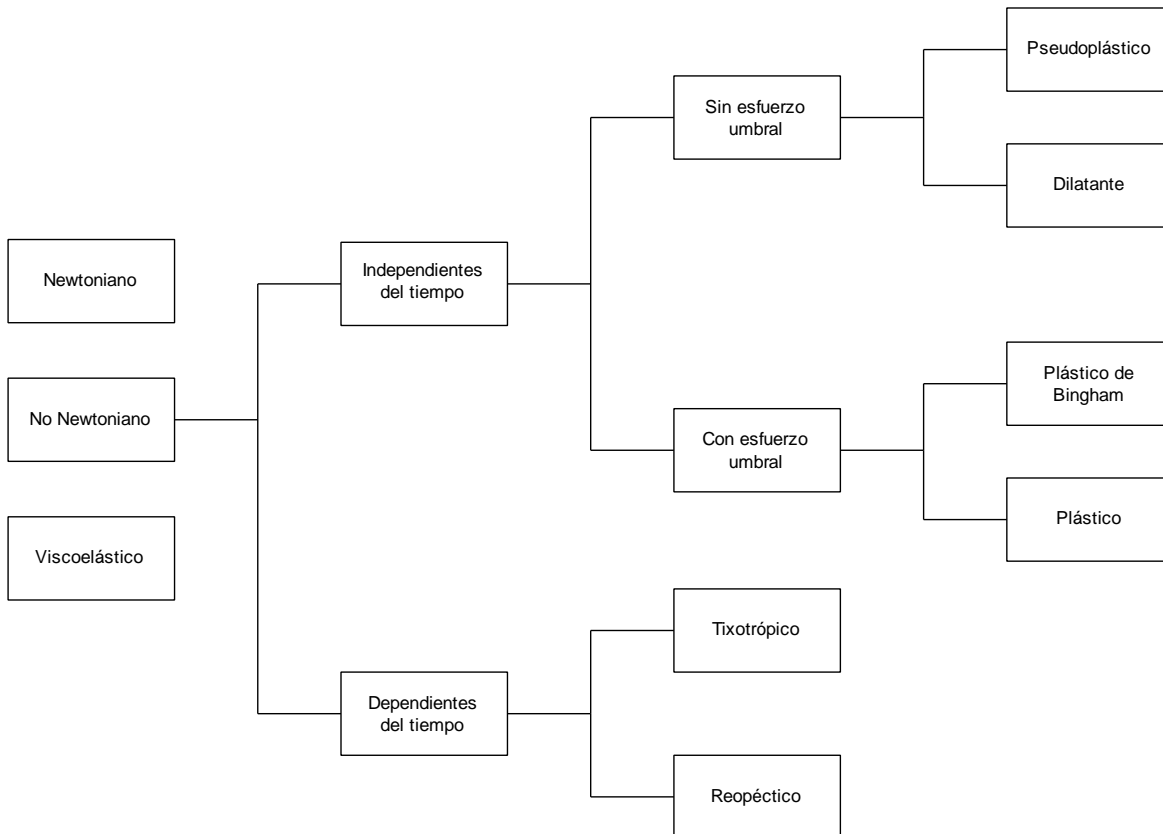
La **ecuación (12)** está formada por la suma de dos términos claramente diferenciados. El primer término ( $\dot{\tau}/G$ ) hace referencia al comportamiento elástico, mientras que el segundo ( $\tau/\eta$ ) hace referencia al comportamiento viscoso de un fluido newtoniano. Así pues, para pequeños desplazamientos o cambios bruscos de tensiones, la componente elástica es dominante. Por el contrario, para grandes desplazamientos o en estado estacionario, lo es la componente viscosa [39].

En la **Figura 17** se puede ver la respuesta de tres materiales diferentes ante un *ensayo de relajación del esfuerzo*, el cual consiste en aplicar una deformación instantánea y medir la variación del esfuerzo cortante con el tiempo. Este ensayo, entre otros, se utiliza para caracterizar los fluidos viscoelásticos.



**Figura 17.** Respuesta del esfuerzo de cizalla con el tiempo para una deformación instantánea. De izquierda a derecha, sólido elástico, fluido newtoniano y fluido viscoelástico (Adaptada de [27]).

Se finalizará la sección mostrando un esquema de la clasificación del comportamiento reológico de los fluidos (ver **Figura 18**).



**Figura 18.** Clasificación de los comportamientos reológicos.

#### 1.4.6. Suspensiones cerámicas coloidales

La reología de suspensiones es un tema complejo, extenso y que excede del alcance de este trabajo. Así pues, se pretenden presentar ciertos aspectos básicos a modo introductorio y algunas consideraciones relacionadas con la viscosidad, con el fin de profundizar en el estudio reológico realizado en la parte experimental.

Una **suspensión** es una dispersión de partículas en un medio líquido. Por otro lado, un **coloide** se define como un sistema de uno o varios componentes cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo entre 1 nm y 1 µm [27].

A continuación se definirán algunas viscosidades características de la reología de suspensiones. La **viscosidad relativa** ( $\eta_R$ ) se define como [41]:

$$\eta_R = \frac{\eta_S}{\eta_L} \quad (13)$$

donde  $\eta_S$  es la viscosidad de la suspensión y  $\eta_L$  la viscosidad del medio líquido.

Por otro lado, la **viscosidad específica** ( $\eta_{SP}$ ) queda concretada por la **ecuación ( 14 )** tal y como se muestra seguidamente [27]:

$$\eta_{SP} = \frac{\eta_S - \eta_L}{\eta_L} \quad (14)$$

Finalmente, la **ecuación ( 15 )** muestra la **viscosidad intrínseca** ( $[\eta]$ ) [27]:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta_{SP}}{\phi} \quad (15)$$

donde  $\phi$  es la fracción en volumen de partículas.

La **viscosidad intrínseca** es de 2,5 para esferas rígidas ideales.

Entre los muchos modelos existentes para describir la viscosidad de las suspensiones se destacarán dos: la **ecuación de Einstein** (**ecuación ( 16 )**) por su simplicidad y la **ecuación de Krieger-Dougherty** (**ecuación ( 17 )**) porque es una de las ecuaciones más utilizadas en la reología de suspensiones.

La **ecuación de Einstein** está sujeta a varias consideraciones, entre las cuales cabe destacar que es válida para suspensiones muy diluidas ( $\phi < 0,05$ ) de partículas esféricas que no interaccionan entre sí en un líquido newtoniano. Así pues, la viscosidad para el flujo laminar viene dada por [41]:

$$\eta_S = \eta_L \cdot (1 + 2,5 \cdot \phi) \quad (16)$$

Para suspensiones concentradas ( $\phi > 0,05$ ) se dispone de la *ecuación de Krieger-Dougherty* [27]:

$$\eta_R = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta] \cdot \phi_m} \quad (17)$$

donde  $\phi_m$  es la fracción de empaquetamiento máximo.

Cuando se introduce una partícula en un fluido se altera el flujo en el mismo, reflejándose en la viscosidad. Cuando la partícula es pequeña ( $< 1 \mu\text{m}$ ), las fuerzas de interacción entre partículas son muy grandes, por lo que afectan significativamente a la viscosidad de la suspensión, aumentándola [27]. Además, se producen cambios en el comportamiento del fluido, tendiéndose a alejar del comportamiento newtoniano conforme aumenta el número de partículas de la suspensión. Este incremento en el número de partículas conllevará un aumento en la viscosidad de la suspensión, en la gran mayoría de los casos.

Otros comportamientos reológicos que pueden darse en las suspensiones son la fluidificación y espesamiento por cizalla en distintas regiones de velocidad de deformación. También, se producen cambios de viscosidad dependientes del tiempo que se pueden relacionar con la estructura de la suspensión [27].

La forma de las partículas juega un papel importante, siendo la forma esférica la que menos beneficia al incremento de la viscosidad de la suspensión.

Las fuerzas de interacción que se desarrollan en el seno de la suspensión son las siguientes [27]:

- **Fuerzas atractivas de London-van der Waals:** Son fuerzas atractivas, básicamente relevantes a cortas distancias, y contribuyen a la formación de aglomerados [27] [41].
- **Fuerzas de repulsión electrostática:** Son fuerzas electrostáticas, asociadas a las cargas de las partículas, que son repulsivas para un mismo tipo de partículas y participan en la estabilización del sistema [41]. En general, la viscosidad de una suspensión es máxima cuando el pH es el correspondiente al PZC (punto de carga cero) y mínima en valores de pH suficientemente alejados de él, es decir, a valores de potencial zeta elevados. Habitualmente, se considera que una suspensión cerámica es estable cuando el potencial zeta es mayor de 20 mV [27].
- **Fuerzas no-DLVO:** La teoría de atracción de van der Waals como la de repulsión electrostática (*teoría DLVO*) no explican la interacción existente entre las partículas en separaciones nanométricas. Es por razón que se ha propuesto la **teoría no-DLVO**, en la cual las fuerzas contempladas pueden ser atractivas o repulsivas. A distancias cortas, estas fuerzas pueden ser más fuertes que las descritas hasta ahora [27].



Así pues, los factores que determinan el comportamiento reológico de una suspensión son el tamaño, el número y la forma de las partículas, sus propiedades superficiales y las distintas fuerzas de interacción en juego. Dentro de estas fuerzas de interacción se deben incluir las que suceden entre partículas, entre las partículas y las moléculas del medio de dispersión, y las interacciones de ambos con otras moléculas que pueden encontrarse presentes, como son las de los aditivos de procesamiento (defloculantes, aglomerantes, plastificantes, etc.) [27].

Para el control y la manipulación de las propiedades superficiales de las partículas de polvo cerámico en una suspensión se utilizan, básicamente, dos técnicas [41]:

- **Repulsión electrostática:** Esta técnica incluye la formación de cargas del mismo signo sobre la superficie de las partículas. Como las cargas del mismo signo se repelen, las partículas se mantienen separadas por las fuerzas electrostáticas. Cuanto mayor sea el valor de la carga superficial, mayor será la fuerza de repulsión y, por tanto, mayor será el grado de dispersión de las partículas y menor la aglomeración. Las fuerzas electrostáticas dominan la separación entre partículas en el intervalo entre 20 y 200 Å.
- **Estabilización estérica:** Las interacciones de tipo estérico se deben a la adsorción de macromoléculas orgánicas sobre la superficie de las partículas de polvo cerámico, que interaccionan entre sí, y que pueden ayudar a estabilizar el conjunto. El resultado es la creación de una zona separadora alrededor de cada partícula. Este es el mecanismo de estabilización preponderante en los medios no polares.

## 2. Objetivos

En este trabajo se deberán cumplir los objetivos que se detallan a continuación:

- Hallar unas formulaciones de hidrogel cerámico, formado por el agente gelificante Pluronic® F-127 y el material cerámico base circona (3Y-TZP), para su uso como pastas de extrusión.
- Optimizar el proceso de elaboración e impresión de las pastas cerámicas base circona.
- Realizar la caracterización reológica del hidrogel cerámico.
- Determinar la porosidad, densidad y dureza de las muestras y la relación entre ellas.
- Precisar las fuerzas de impresión de las pastas cerámicas.
- Analizar, desde un punto de vista cualitativo, la consistencia de las muestras en función del tiempo.
- Finalmente, dentro de estas formulaciones se determinará cuál es la mejor en cada uno de los diferentes aspectos anteriormente mencionados.

Así pues, con la consecución de todos estos objetivos, se pretende conseguir piezas cerámicas monolíticas densas.

### 3. Métodos Experimentales

En este apartado se presentarán los materiales, métodos y equipos utilizados durante la fabricación, el postprocesado y los ensayos realizados en las muestras.

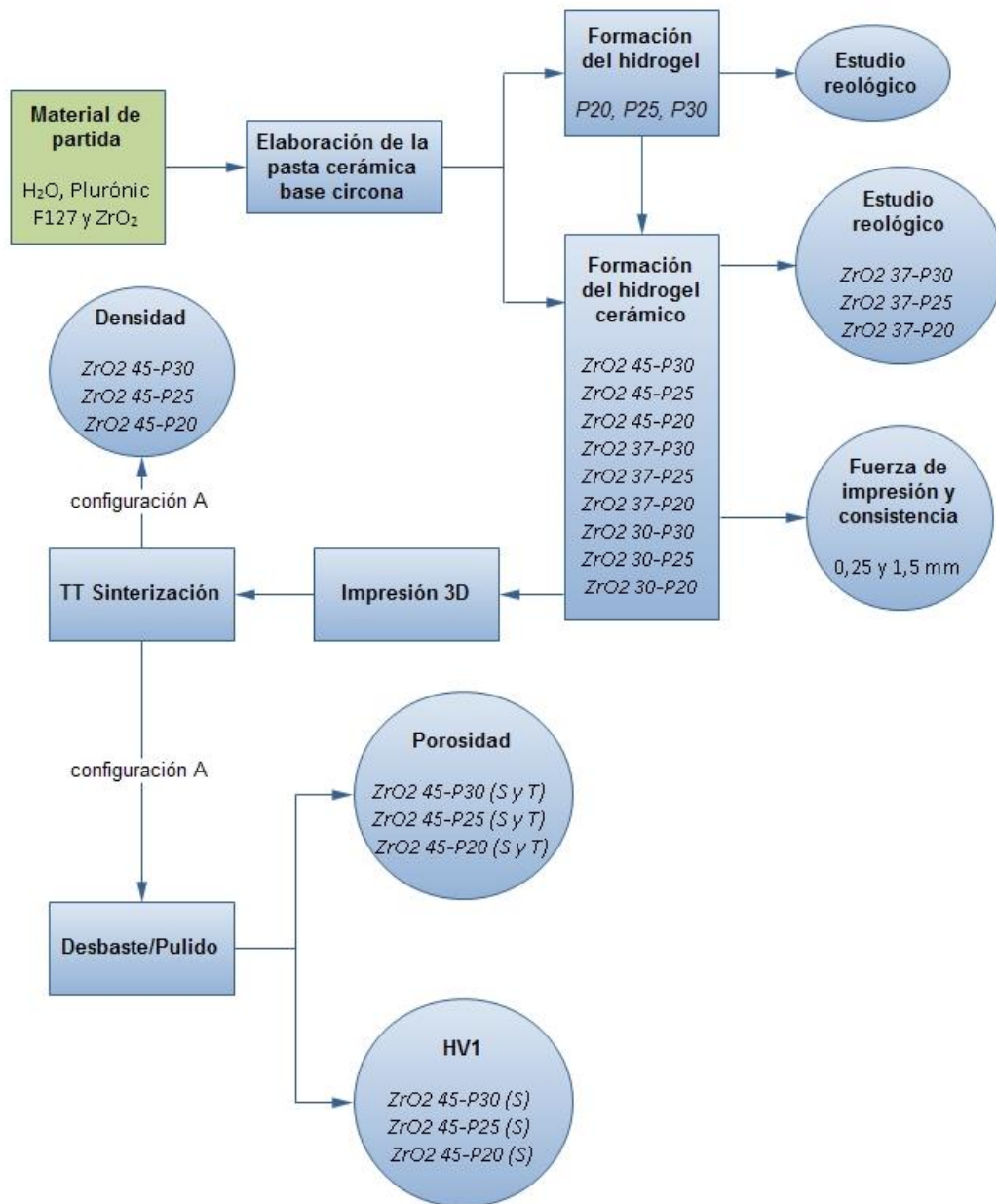
Las técnicas de conformado estarán constituidas por la elaboración de la pasta cerámica base circona, mediante la cual se formará el hidrogel cerámico, y la impresión 3D de esta. Posteriormente, se deberá hacer un tratamiento térmico de sinterización, con el fin de que las muestras cerámicas adquieran el aspecto y las propiedades mecánicas finales.

Finalizado el proceso de fabricación, se determinará la densidad por el método de Arquímedes y se realizará la preparación de las muestras para mirar su porosidad y dureza. Para tal labor, será de vital importancia efectuar un desbaste/pulido minucioso de las superficies a analizar.

Por otra parte, se realizará la caracterización reológica de las muestras, con el fin de tener controladas las propiedades reológicas del material a imprimir.

Por último, se medirá la fuerza necesaria para imprimir las pastas cerámicas a través de dos boquillas de impresión y, desde un punto de vista cualitativo, se caracterizará su consistencia en función del tiempo en el **Apartado 4.2.4**.

Con el objetivo de facilitar la comprensión de este apartado se muestra la **Figura 19**, donde se puede ver un diagrama con los procesos que se realizarán en la parte experimental, así como las muestras donde serán aplicados. Las figuras curvas simbolizan los ensayos realizados y los cuadrados, a excepción del verde, los procesos de modificación de las muestras.



**Figura 19.** Diagrama de los métodos experimentales.

Finalmente, aclarar dos cuestiones acerca del diagrama que se acaba de presentar. Por un lado, puntualizar que la elaboración de la pasta cerámica base circona no finaliza hasta la formación del hidrogel cerámico. Por otro lado, comentar que las muestras usadas en la densidad son las mismas que posteriormente se utilizaron para determinar la porosidad y la dureza. No obstante esto, se ha optado por no poner la densidad entre el sinterizado y el desbaste/pulido para resaltar que su determinación es independiente de la porosidad y la dureza.

### 3.1. Materiales de partida

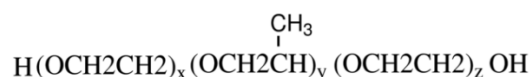
Se han utilizado tres materiales de partida para la elaboración de las pastas cerámicas. El material principal es la circona tetragonal policristalina, estabilizada con un 3 % molar de  $Y_2O_3$  (3Y-TZP), adquirida de la empresa japonesa Tosoh. Concretamente, ha sido suministrada en forma de polvo y de la clase TZ-3YS-E, donde “S” y “E” ayudan a mejorar la moldeabilidad durante el proceso de sinterización [42].

**Tabla 5.** Composición química y características aproximadas del polvo de Tosoh TZ-3YS-E [42].

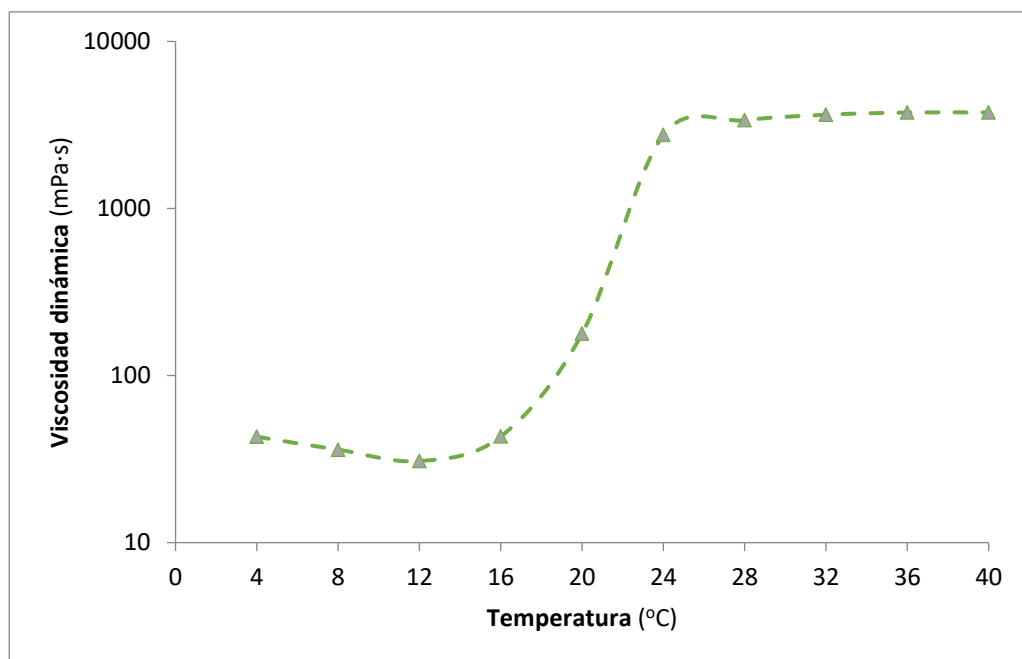
Composición química y características	% peso (a no ser que se especifique lo contrario)
Tamaño de partícula (nm)	90
$Y_2O_3$	$5,2 \pm 0,5$ ( $\approx 3\%$ molar)
$HfO_2$	$< 5$
$Al_2O_3$	$\leq 0,1 - 0,4$
$SiO_2$	$\leq 0,02$
$Fe_2O_3$	$\leq 0,01$
$Na_2O$	$\leq 0,06$
Superficie específica ( $m^2/g$ )	$7 \pm 2$
<b>Propiedades típicas del cuerpo sinterizado</b>	
Densidad ( $g/cm^3$ )	6,05
Resistencia a la flexión (MPa) <sup>(1)</sup>	1200
Dureza (Hv 10)	1250

**Nota:** (1) Flexión a 3 puntos.

Por otro lado, se ha utilizado el agente gelificante Pluronic® F-127, Sigma-Aldrich:

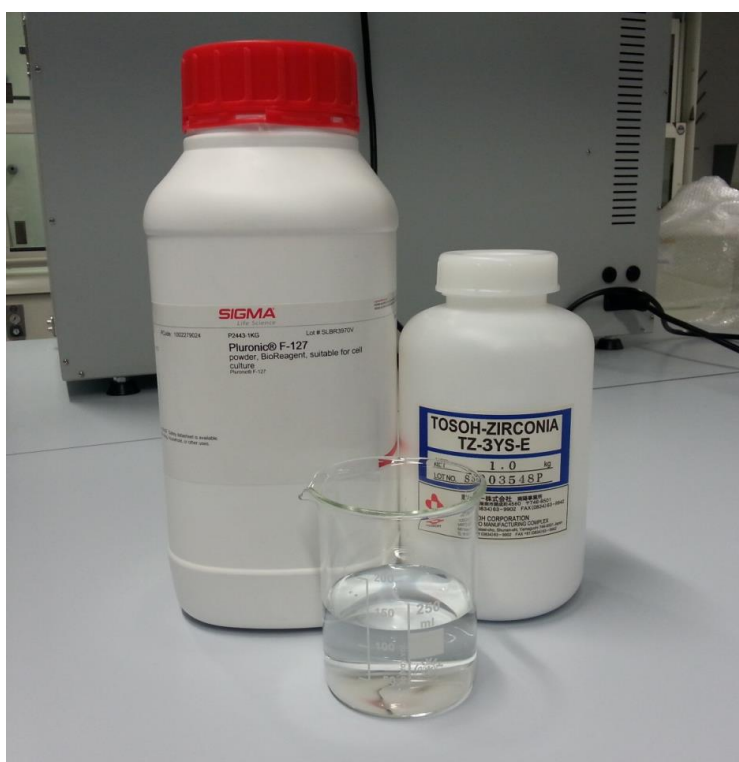


Una de las peculiaridades principales de este gelificante es que presenta una viscosidad inversa (ver **Figura 20**). Ha sido suministrado en forma de polvo, aunque al ser agitado con agua se convertirá en un hidrogel, más o menos viscoso, dependiendo de las proporciones de ambos elementos y de la temperatura en la que se encuentre. Para más información del Pluronic® F-127, consultar el **Anexo 1**. Así pues, estos dos materiales proporcionarán la consistencia necesaria para poder imprimir las pastas cerámicas.



**Figura 20.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura para una muestra de Pluronic® F-127 (20% peso) y H<sub>2</sub>O (80% peso) en una rampa de calentamiento a una velocidad de cizalla de 100 Hz.

Tal y como se puede ver en la **Figura 20**, conforme aumenta la temperatura, aumenta la viscosidad.



**Figura 21.** Materiales utilizados para la elaboración de las muestras. De izquierda a derecha, Pluronic® F-127, H<sub>2</sub>O y circona TZ-3YS-E.

## 3.2. Nomenclatura

En este subapartado se presentará la nomenclatura de las muestras con la que se va a trabajar a lo largo del trabajo. Por la cual cosa, a partir de ahora en adelante, se las denominará de la siguiente manera:

- **P30:** 30% peso Pluronic® F-127 y 70% peso H<sub>2</sub>O.
- **P25:** 25% peso Pluronic® F-127 y 75% peso H<sub>2</sub>O.
- **P20:** 20% peso Pluronic® F-127 y 80% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 45-P30:** 45% peso ZrO<sub>2</sub> y 55% peso P30.
- **ZrO<sub>2</sub> 45-P25:** 45% peso ZrO<sub>2</sub> y 55% peso P25.
- **ZrO<sub>2</sub> 45-P20:** 45% peso ZrO<sub>2</sub> y 55% peso P20.
- **ZrO<sub>2</sub> 37-P30:** 37% peso ZrO<sub>2</sub> y 63% peso P30.
- **ZrO<sub>2</sub> 37-P25:** 37% peso ZrO<sub>2</sub> y 63% peso P25.
- **ZrO<sub>2</sub> 37-P20:** 37% peso ZrO<sub>2</sub> y 63% peso P20.
- **ZrO<sub>2</sub> 30-P30:** 30% peso ZrO<sub>2</sub> y 70% peso P30.
- **ZrO<sub>2</sub> 30-P25:** 30% peso ZrO<sub>2</sub> y 70% peso P25.
- **ZrO<sub>2</sub> 30-P20:** 30% peso ZrO<sub>2</sub> y 70% peso P20.

Especificar que para la formación de las muestras de ZrO<sub>2</sub>, se ha partido de las diferentes muestras de Pluronic® F-127 y agua. Es por esta razón, para resaltar su procedencia, que se ha decidido conservar la nomenclatura previa, aunque no muestre la proporción real de Pluronic® F-127 y agua, en las muestras de ZrO<sub>2</sub>.

A continuación se muestran los porcentajes reales de cada uno de los componentes de las muestras con ZrO<sub>2</sub>.

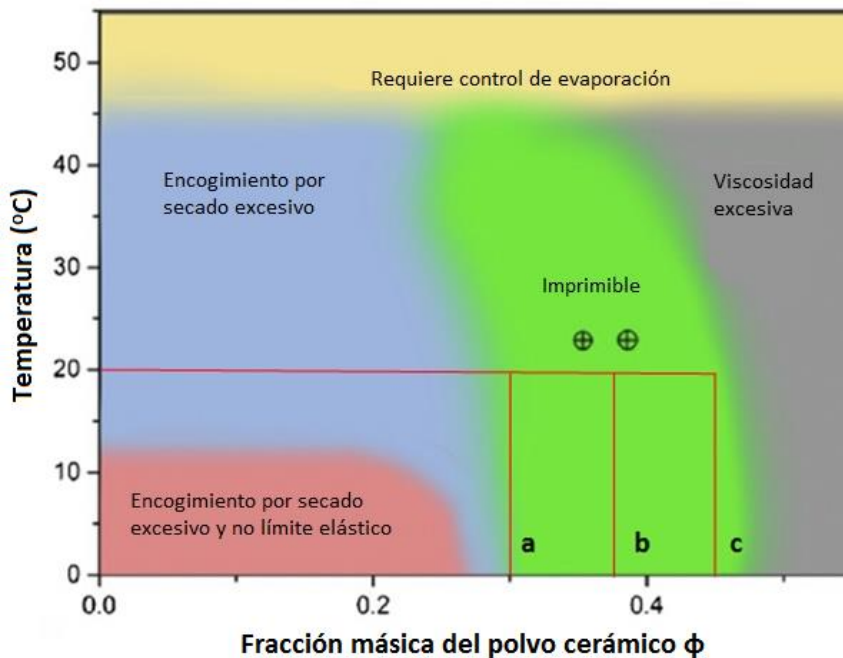
- **ZrO<sub>2</sub> 45-P30:** 45% peso ZrO<sub>2</sub>, 16,5% peso Pluronic® F-127 y 38,5% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 45-P25:** 45% peso ZrO<sub>2</sub>, 13,75% peso Pluronic® F-127 y 41,25% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 45-P20:** 45% peso ZrO<sub>2</sub>, 11% peso Pluronic® F-127 y 44% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 37-P30:** 37% peso ZrO<sub>2</sub>, 18,9% peso Pluronic® F-127 y 44,1% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 37-P25:** 37% peso ZrO<sub>2</sub>, 15,75% peso Pluronic® F-127 y 47,25% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 37-P20:** 37% peso ZrO<sub>2</sub>, 12,6% peso Pluronic® F-127 y 50,4% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 30-P30:** 30% peso ZrO<sub>2</sub>, 21% peso Pluronic® F-127 y 49% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 30-P25:** 30% peso ZrO<sub>2</sub>, 17,5% peso Pluronic® F-127 y 52,5% peso H<sub>2</sub>O.
- **ZrO<sub>2</sub> 30-P20:** 30% peso ZrO<sub>2</sub>, 14% peso Pluronic® F-127 y 56% peso H<sub>2</sub>O.

### 3.3. Composición de las pastas cerámicas

Maazouz *et al.* [43] recomienda un porcentaje en peso de Pluronic® F-127 del 18-30% en las disoluciones con agua. Por esta razón, se han tomado los porcentajes mencionados en el subapartado anterior.

En el gráfico propuesto por Feilden *et al.* [23] se relaciona la temperatura en función de la fracción másica del polvo cerámico, mostrando diferentes zonas que representan si la pasta cerámica será imprimible en esa zona o, por el contrario, si tendrá una viscosidad excesiva, etc (ver **Figura 22**).

La impresión 3D se realizará a temperatura ambiente. Considerando que esta será de 20 °C y usando el gráfico de la **Figura 22**, se obtendrá un rango de porcentajes de polvo cerámico,  $ZrO_2$  en este caso, en la zona imprimible del gráfico.



**Figura 22.** Diagrama de la imprimibilidad de las pastas cerámicas dependiendo de la temperatura y de la fracción másica del polvo cerámico (Adaptada de [23]).

Tal y como se ha podido observar en el gráfico, a 20 °C se tiene un rango de porcentajes de  $ZrO_2$  del 30-45 %, (a) y (c), respectivamente (siendo estos los extremos mínimos y máximos para generar hidrogeles imprimibles). Estos han sido dos de los porcentajes seleccionados, junto con (b) 37 %, por corresponder aproximadamente al valor central.



### 3.4. Técnicas de conformado

En este subapartado se presentará el proceso de elaboración de la pasta cerámica base circona y la impresión 3D mediante la técnica del FDM.

Una vez imprimidas las muestras, serán sometidas a un tratamiento térmico de sinterización, con el que finalizará el proceso de fabricación de las muestras. No obstante esto, para hacer una correcta caracterización, tanto microestructural como mecánica, se deberá acondicionar la superficie de las muestras mediante un proceso de desbaste/pulido (ver **Apartado 3.5**).

#### 3.4.1. Elaboración de la pasta cerámica base circona

A continuación se detallará el proceso de elaboración de las pastas cerámicas base circona. Para su realización, se ha usado una variante de la técnica Sol-Gel explicada en el **Apartado 1.2.1** del presente trabajo.

El proceso de elaboración de las pastas cerámicas consta de dos partes claramente diferenciadas que se pasarán a explicar a continuación.

##### a) Formación del hidrogel (mezcla agua + Pluronic® F-127)

El proceso de elaboración de las muestras P30, P25 y P20 será explicado seguidamente. De cada una de ellas se prepararán 100 g.

- Se añadirá en un recipiente la misma proporción de Pluronic® F-127 y de H<sub>2</sub>O. Es decir, si se está preparando la muestra P25, se añadirán 25 g de Pluronic® F-127 y 25 g de H<sub>2</sub>O.
- Una vez pesadas ambas sustancias en la báscula de precisión *Mettler Toledo XS205 Dual Range*, se cerrará el recipiente y se pondrá en el agitador *SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K*, mediante el accesorio preparado para tal efecto (**Figura 23**).



**Figura 23.** En la fotografía de la izquierda se puede ver el agitador *SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K*. En la fotografía de la derecha, en la parte superior se puede observar el accesorio con el que se han preparado las muestras de 100 g y, en la parte inferior, el accesorio con el que se han preparado las muestras de 20 g.

- Sea cual sea la muestra que se esté preparando, se agitará la mezcla durante 2 min a 3500 rpm. Con esto se garantiza que quede suficientemente homogénea, al mismo tiempo que no se calienta en exceso; facilitando la siguiente operación.
- Se habrá formado un hidrogel el cual, debido a la acción de la fuerza centrípeta, se habrá concentrado hacia las paredes del recipiente. Mediante una espátula se desenganchará y se romperá el material pegado. Con esto se conseguirá que el material se homogenice cuando se vuelva a agitar en el *SpeedMixer*. Matizar que esta operación resultará más dificultosa si la mezcla se calienta más, puesto que el Pluronic® F-127 tiene viscosidad inversa.
- A continuación, se añadirá la cantidad de agua necesaria para llegar a los 100 g.
- Se vuelve a agitar la mezcla en el *SpeedMixer* durante 5 min a 3500 rpm. En esta ocasión, interesa que la mezcla esté completamente homogeneizada y no es tan relevante que se caliente.
- Por último, se dejará reposar la muestra en el frigorífico 24 h a 4 °C, con el fin de eliminar las burbujas que se formaron en el proceso de agitación [23].

## b) Formación del hidrogel cerámico

Se prepararán 20 g de cada una de las siguientes 9 muestras: ZrO<sub>2</sub> 45-P30, ZrO<sub>2</sub> 45-P25, ZrO<sub>2</sub> 45-P20, ZrO<sub>2</sub> 37-P30, ZrO<sub>2</sub> 37-P25, ZrO<sub>2</sub> 37-P20, ZrO<sub>2</sub> 30-P30, ZrO<sub>2</sub> 30-P25 y ZrO<sub>2</sub> 30-P20.

Así pues, si se desea preparar la muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P30, se deberá disponer de 9 g de ZrO<sub>2</sub> (el 45 % de los 20 g) y 11 g de la mezcla P30. Los porcentajes de esta muestra, así como los de las 8 restantes, han sido detallados en el **Apartado 3.2**.

- Se añade en un recipiente la cantidad de P30, P25 o P20 de acuerdo con la muestra a preparar.
- En un vaso de precipitado se añade la cantidad de ZrO<sub>2</sub> correspondiente a la muestra a elaborar.
- Se agrega aproximadamente una décima parte del total de ZrO<sub>2</sub> al recipiente.
- Se cierra el recipiente y se agita en el *SpeedMixer*, mediante el accesorio preparado para tal efecto (**Figura 23**), durante 20 s a 2000 rpm.
- Se vuelve a añadir otra décima parte de ZrO<sub>2</sub> y se vuelve a agitar el recipiente previamente cerrado.
- Se repetirá este proceso hasta que en el vaso de precipitado no quede más zircona a agregar.

Matizar que para el estudio reológico de las muestras ZrO<sub>2</sub> 37-P20, ZrO<sub>2</sub> 37-P25 y ZrO<sub>2</sub> 37-P30 se prepararán 100 g de cada una de ellas.

Tanto para la formación del hidrogel como del hidrogel cerámico, sea cual sea la cantidad a elaborar, los porcentajes en peso serán los mismos y el proceso de elaboración de las muestras será idéntico, con la salvedad de que se recomienda que la velocidad de agitación sea de 3500 rpm si la cantidad a elaborar es grande y 2000 rpm si es pequeña.

Finalmente, en la **Tabla 6** se muestra un resumen de las muestras preparadas, así como la aplicación para la que fueron requeridas.

Tabla 6. Tabla resumen de las muestras preparadas.

Muestra	Unidades	Uso
<b>P20</b>	3 (100 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estudio reológico.</li> <li>- Como material de aporte para la elaboración de las muestras ZrO2 30-P20, ZrO2 37-P20 y ZrO2 45-P20.</li> <li>- Como material de aporte para la elaboración de la muestra de 100 g de ZrO2 37-P20 destinada al estudio reológico.</li> </ul>
<b>P25</b>	3 (100 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estudio reológico.</li> <li>- Como material de aporte para la elaboración de las muestras ZrO2 30-P25, ZrO2 37-P25 y ZrO2 45-P25.</li> <li>- Como material de aporte para la elaboración de la muestra de 100 g de ZrO2 37-P25 destinada al estudio reológico.</li> </ul>
<b>P30</b>	3 (100 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estudio reológico.</li> <li>- Como material de aporte para la elaboración de las muestras ZrO2 30-P30, ZrO2 37-P30 y ZrO2 45-P30.</li> <li>- Como material de aporte para la elaboración de la muestra de 100 g de ZrO2 37-P30 destinada al estudio reológico.</li> </ul>
<b>ZrO2 30-P20</b>	2 (20 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> <li>- Impresión 3D.</li> </ul>
<b>ZrO2 37-P20</b>	1 de 100 g 1 de 20 g	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estudio reológico. El sobrante se utilizó para realizar 1 impresión 3D.</li> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> </ul>
<b>ZrO2 45-P20</b>	2 (20 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> <li>- Impresión 3D.</li> </ul>
<b>ZrO2 30-P25</b>	2 (20 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> <li>- Impresión 3D.</li> </ul>
<b>ZrO2 37-P25</b>	1 de 100 g 1 de 20 g	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estudio reológico. El sobrante se utilizó para realizar 2 impresiones 3D.</li> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> </ul>
<b>ZrO2 45-P25</b>	2 (20 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> <li>- Impresión 3D.</li> </ul>
<b>ZrO2 30-P30</b>	2 (20 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> <li>- Impresión 3D.</li> </ul>
<b>ZrO2 37-P30</b>	1 de 100 g 3 (20 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Estudio reológico. El sobrante se utilizó para realizar 2 impresiones 3D.</li> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> <li>- 2 unidades para impresión 3D.</li> </ul>
<b>ZrO2 45-P30</b>	5 (20 g/ud)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fuerza de impresión y consistencia de la pasta cerámica.</li> <li>- 4 unidades para impresión 3D.</li> </ul>

### 3.4.2. Impresión 3D

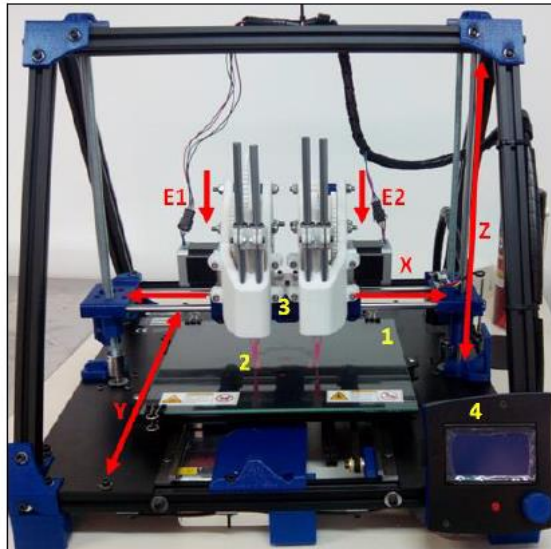
Para la elaboración de este subapartado se ha utilizado la siguiente documentación: *Guía de usuario BCN3D+ Dual Paste v1.0* [44], *BCN3D+ User manual* [45] y *Manual Slic3r* [46].

Asimismo, se explicarán los pasos realizados, desde que se obtiene la pasta cerámica hasta que finaliza el proceso de impresión, a lo largo de esta sección.



### a) Introducción

La impresora utilizada es una *RepRap BCN3D+*, con cabezal *Dual Paste* adaptado a la extrusión de pasta cerámica (ver **Figura 24**). Ha sido diseñada y fabricada por la Fundación CIM (UPC). Es una impresora cartesiana, basada en el modelo Mendel Max y emplea la tecnología de impresión FDM (*Fused Deposition Modeling*) que consiste en la superposición de capas de material.

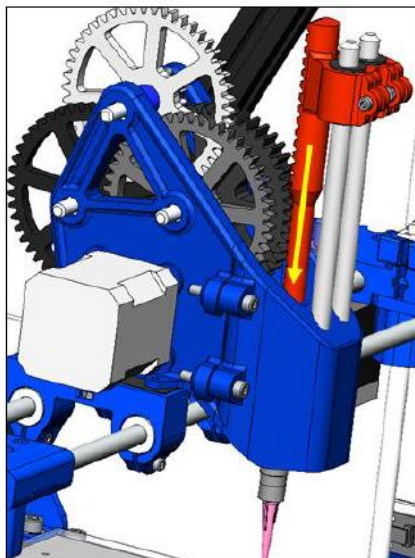


**Figura 24.** Impresora 3D *RepRap BCN3D+ Dual Paste* utilizada para la impresión de las pastas cerámicas [44].

La impresora consta de los siguientes elementos principales: (1) cama de cristal, (2) boquillas, (3) cabezales de los extrusores (E1) y (E2) y (4) panel de control. En la cama se depositará el material extruido a través de la boquilla. La boquilla estará roscada en la jeringuilla alojada en el cabezal del extrusor, donde también se alojará el extrusor. Mediante el panel de control se podrán seleccionar algunas opciones y los programas a imprimir.

Como se puede ver en la **Figura 24**, la cama se desplaza en el eje (Y), los cabezales de los extrusores en el eje (X) y con el eje (Z) se realizan las diferentes capas de altura.

Por último, los extrusores (E1) y (E2), solidarios a los émbolos de las jeringuillas, serán los encargados de hacer la fuerza necesaria para extruir la pasta cerámica. El mecanismo extrusor se puede ver en la **Figura 25**.



**Figura 25.** Mecanismo extrusor [44].

En la **Figura 26** se puede ver una transmisión de reducción por engranajes. Este mecanismo será el encargado de proporcionar al extrusor la velocidad de avance y fuerza necesaria para extruir la pasta cerámica, ya que el engranaje (1), solidario al eje de salida del motor, girará a una velocidad excesiva y transmitirá un par insuficiente para la aplicación requerida.

		$  \begin{aligned}  z_1 &= 12 \text{ dientes} \\  z_2 &= 48 \text{ dientes} \\  z_3 &= 12 \text{ dientes} \\  z_4 &= 48 \text{ dientes} \\  z_5 &= 12 \text{ dientes} \\  z_6 &= 48 \text{ dientes} \\  z_7 &= 12 \text{ dientes} \\  z_8 &= 48 \text{ dientes}  \end{aligned}  $
		<p>Relación de transmisión (i) de la transmisión de reducción por engranajes.</p> $  \begin{aligned}  i &= \frac{\prod z_{\text{conducidas}}}{\prod z_{\text{conductoras}}} \\  &= \frac{z_2 \cdot z_4 \cdot z_6 \cdot z_8}{z_1 \cdot z_3 \cdot z_5 \cdot z_7} \\  &= 256 \quad (18)  \end{aligned}  $

**Figura 26.** Mecanismo de engranajes [44].

Como se puede observar en la **Figura 26 (ecuación ( 18 ))**, la relación de transmisión es de 256. Esto quiere decir que el engranaje (8), que es el encargado de accionar el extrusor, engranando con los dientes del extrusor y desplazándolo, girará a una velocidad angular 256 veces menor que el engranaje (1) y transmitirá 256 veces más par que este.

Por lo que respecta al extrusor, que es lo verdaderamente importante, se traduce en que la velocidad lineal del extrusor y del engranaje (8) será 64 veces menor que la velocidad lineal del engranaje (1) y que la fuerza tangencial del engranaje (8), que será la fuerza que se transmita al extrusor, será 64 veces mayor que la fuerza tangencial del engranaje (1). Para más información acerca de la fuerza requerida para imprimir las pastas cerámicas, consultar el **Apartado 4.3.2** del presente trabajo.

En cuanto a las boquillas utilizadas, son de la marca *Nordson EFD Optimum Systems* y de diámetros de 0,053 y 0,01 in (1,3462 y 0,254 mm, respectivamente).

#### **b) Proceso de impresión**

Se han imprimido tres configuraciones diferentes de la pieza mostrada en la **Figura 27**, con las diferencias que se muestran a continuación:

- **A:** boquilla: 1,5 mm de diámetro, *fill density*: 100 %.
- **B:** boquilla: 0,254 mm de diámetro, *fill density*: 100 %.
- **C:** boquilla: 1,5 mm de diámetro, *fill density*: 70 %.

Matizar que se ha aproximado el valor del diámetro de la boquilla a 1,5 mm. El *fill density*, entre otros parámetros de impresión, serán comentados un poco más adelante.

El proceso de impresión 3D se centrará en la configuración A. No obstante esto, también se comentarán las diferencias en los parámetros introducidos para obtener la pieza con la configuración B y C. A partir de ahora en adelante, con fines prácticos, se mencionarán cada una de las configuraciones de la pieza como pieza A, B o C según corresponda.

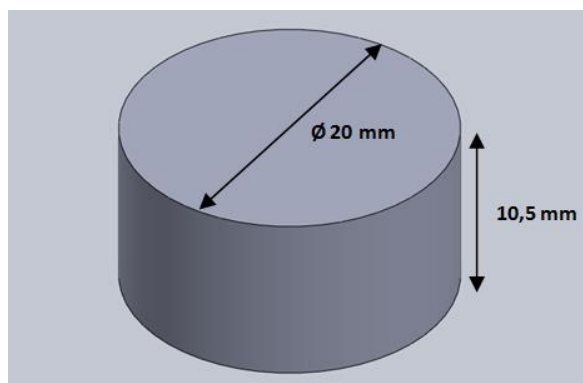
#### Diseño de la pieza mediante un programa de CAD

El volumen de la jeringuilla será un condicionante que limitará las dimensiones de la pieza a diseñar, ya que se desea obtener en una sola impresión. Consecuentemente, el volumen de la pieza más un margen de seguridad, tiene que ser igual o menor al volumen de la jeringuilla. Aclarar que en este margen de seguridad se deberá de incluir también el *skirt* (camino o borde alrededor delimitando la zona de impresión para facilitar la limpieza de la boquilla antes de la impresión).

*SolidWorks* ha sido el programa seleccionado para realizar esta labor. Comentar que se ha decidido diseñar una pieza cilíndrica maciza de 20 mm de diámetro y de 10,5 mm de altura (ver **Figura 27**), con

lo que se tendrá un cuerpo geométrico con un volumen de  $3,3 \text{ cm}^3$ . Por otro lado, la jeringuilla tiene un volumen interior útil aproximado de  $4 \text{ cm}^3$  (9,4 mm de diámetro interior x 58 mm de altura útil), cumpliéndose el condicionante expuesto en el párrafo anterior. Para el cálculo de este volumen se ha tenido en cuenta el espacio ocupado por el émbolo en el interior de la jeringuilla. De igual modo, el volumen que queda entre el émbolo, cuando este ha llegado a su final de carrera, y la boquilla no ha sido incluido en el cálculo, ya que este material no se podrá extruir.

Por último, comentar que los 10,5 mm de altura del cilindro son debidos a que se ha pretendido obtener un número de capas múltiplo de 1,5 mm y de 0,25 mm. Para la boquilla de 1,5 mm de diámetro se formarán 7 capas y, para la de 0,25 mm, 42.



**Figura 27.** Dimensiones de la pieza diseñada con SolidWorks.

Una vez generada la pieza, se guardará en formato STL.

#### Posicionamiento y reparación de la pieza

*Netfabb Basic 5.2* es un programa para la visualización, reparación y transformación de archivos STL. En este trabajo, se utilizará para posicionar la pieza en una ubicación que facilite su correcta impresión, orientando paralelamente una cara plana de la pieza sobre la cama de la impresora y trasladándola a su posición de origen, y para asegurar que el archivo STL esté en condiciones óptimas para su impresión.

Una vez abierto el programa, se deberá de hacer visible la plataforma clicando en *View > Show platform*. Seguidamente, para configurar las dimensiones de la plataforma se irá a *Settings > Settings > Default platform size: 252 x 200 x 200 mm > Save*. Por último, se abrirá el archivo STL, generado en la sección anterior, de la ubicación donde se haya guardado mediante *Project > Open* o arrastrando el archivo a la ventana del programa.

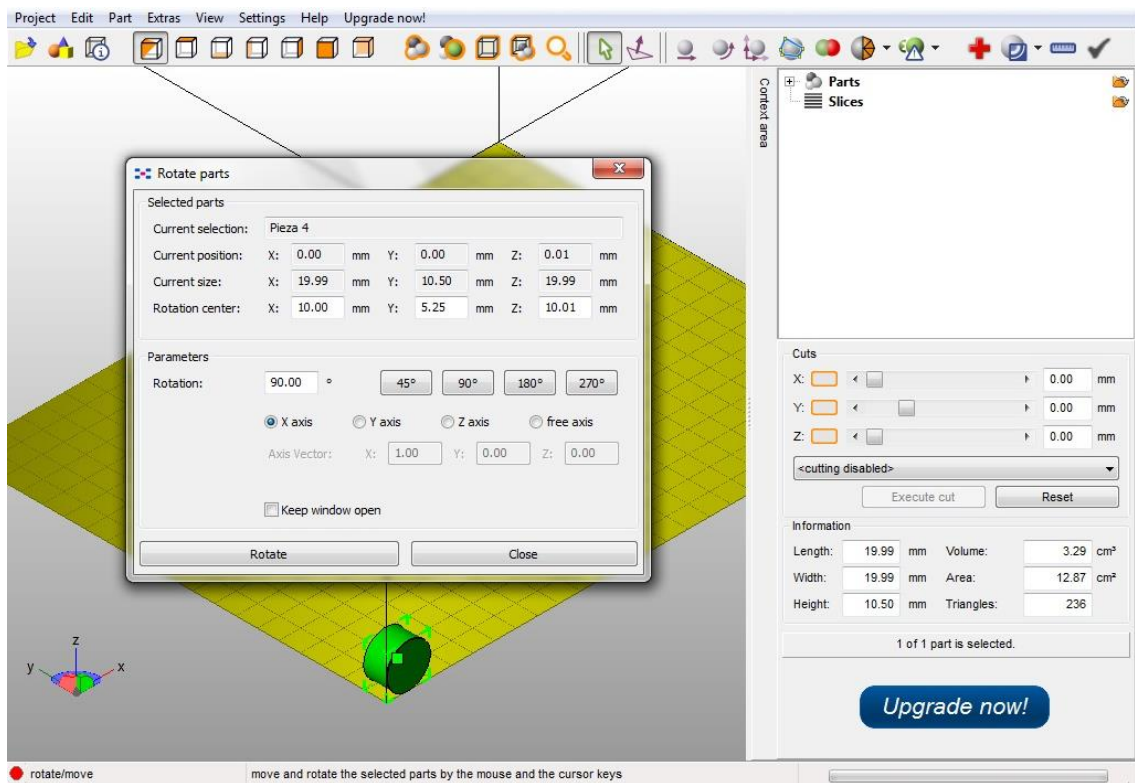
A continuación, se rotará y trasladará la pieza para su correcto posicionamiento (ver **Figura 28**). Sea cual sea la operación que se esté realizando, se requerirá la selección previa de la pieza clicando en ella, con lo que se resaltará en color verde (**Figura 29**).



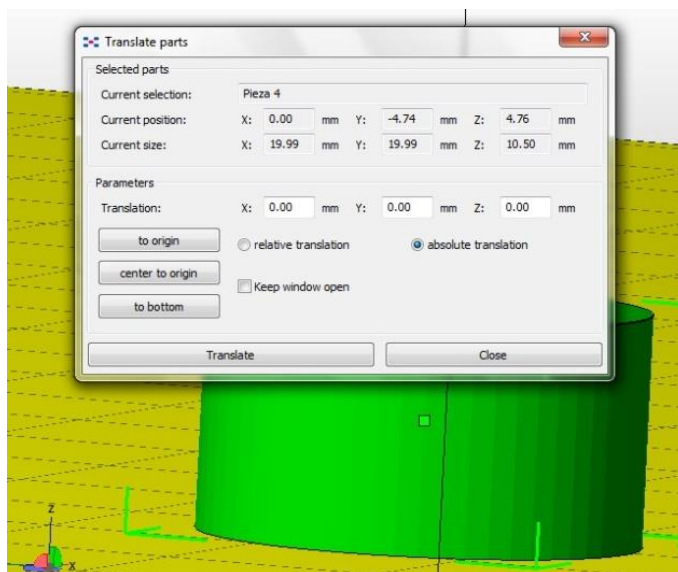


**Figura 28.** De izquierda a derecha, icono para seleccionar, trasladar, rotar y reparar la pieza. El último símbolo aparece en la parte inferior derecha, si la pieza está en mal estado.

Dado el estado inicial de la pieza, se decide rotar  $90^\circ$  en torno al eje X (**Figura 29**). Su estado tras la rotación se muestra en la **Figura 30**. También, se pueden ver los parámetros y valores introducidos para trasladar la pieza a la posición de origen de la impresora. Destacar que se debe seleccionar *absolute translation*.

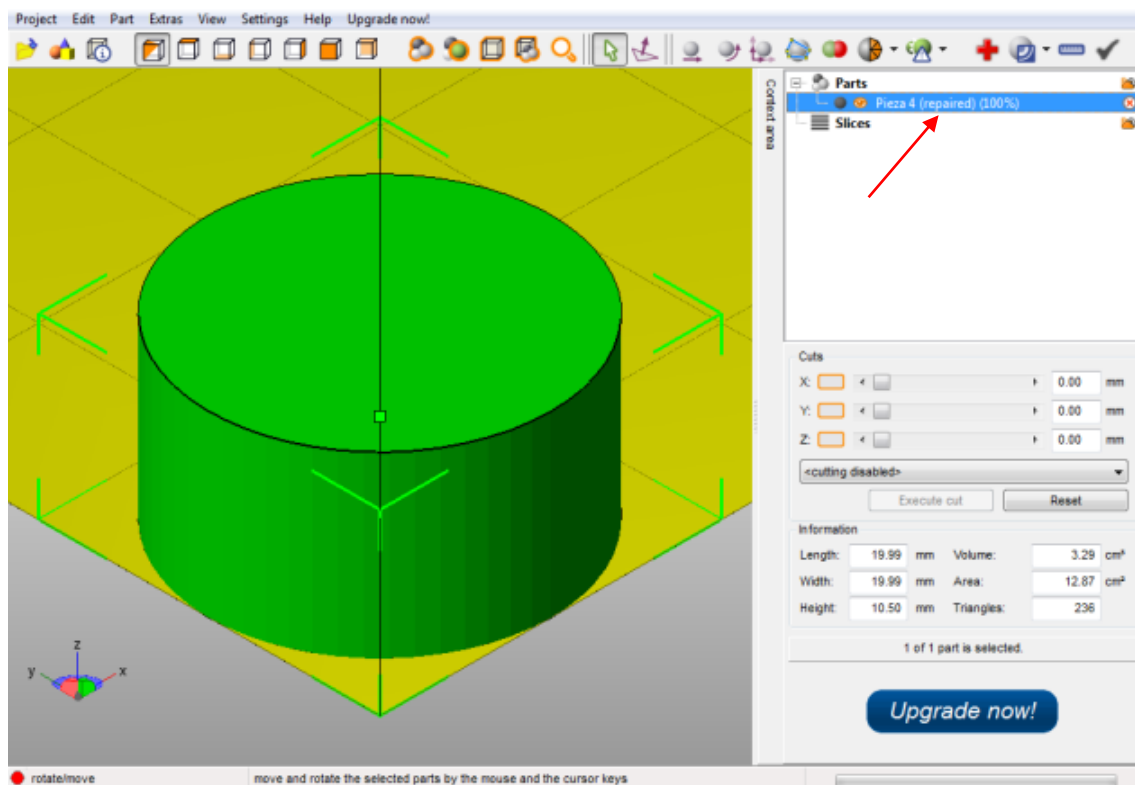


**Figura 29.** Aspecto general del programa Netfabb Basic 5.2 con la pieza generada en SolidWorks y su posicionamiento inicial. También, se pueden ver los parámetros y valores introducidos para rotar la pieza.



**Figura 30.** Estado de la pieza tras la rotación y parámetros y valores introducidos para su traslación.

Una vez trasladada la pieza a la posición de origen, se tiene que asegurar que esté en condiciones óptimas para su impresión, es decir, se tiene que mallar la pieza de nuevo con la finalidad de no crear conflictos al generar el código para la impresora. Para realizar tal acción, se clicará en el icono de *Reparar* (ver Figura 31) seguido de *Automatic repair > Default repair > Execute > Apply repair > Remove old part*. Este proceso se realizará tanto si aparece, como si no, el símbolo de que la pieza está en mal estado (ver **Figura 28**).



**Figura 31.** Estado final de la pieza tras su traslación y reparación (ver flecha roja).

Finalmente, se guardará la pieza reparada clicando en *Part > Export Part > as STL*.

#### Configuración de los parámetros de impresión 3D y generación y verificación del G-code

Desgraciadamente, el archivo STL reparado no es un formato compatible para la impresora. Es por esta razón, que se deberá de convertir a un archivo que la impresora pueda leer para fabricar la pieza. Es decir, se deberá de generar un archivo Gcode.

El G-code es el lenguaje de programación más usado en el control numérico de máquinas de CNC, incluidas la mayoría de impresoras 3D. Básicamente, consiste en una serie de instrucciones secuenciales que indican las posiciones y velocidades a las que se deben mover cada uno de los ejes, entre otros parámetros.

El programa *Slic3r* secciona el modelo 3D en capas, que posteriormente se depositarán para generar el diseño en 3D. Este software, además de realizar la conversión de formato, controla todos los parámetros de la impresora, así como la configuración de la estructura interna que se le aplicará a la pieza por lo que se refiere a la forma y a la densidad.

Lo habitual es que la primera vez que se ejecute el programa aparezca un asistente de configuración. En él se deberán introducir valores a una serie de parámetros mostrados. En cualquier caso, esto no resultará relevante, ya que estos parámetros, entre otros, serán configurados más adelante.

Para poder visualizar todos los parámetros que se deben configurar, se tendrá que poner el programa en modo experto (*File > Preferences > Mode expert*).

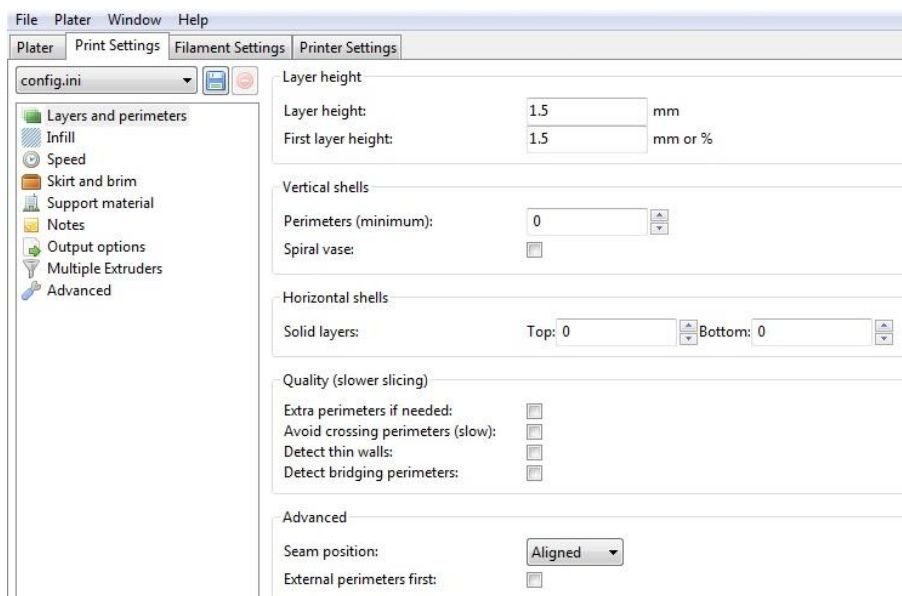
Por lo que respecta al programa, este está estructurado en los siguientes 4 apartados:

- En la pestaña *Plater* se gestionan la pieza o piezas que luego se querrán imprimir. Se pueden hacer operaciones como orientar, duplicar, borrar y escalar archivos STL, entre otras.
- En la pestaña *Print Settings* se gestionan los parámetros de impresión, tales como la altura de la capa, la densidad, la forma de la estructura interna o el ángulo de impresión.
- En la pestaña *Filament Settings* se ajusta el diámetro interior de la jeringuilla y las temperaturas de trabajo.
- En la pestaña *Printer Settings* se ajustan algunos parámetros de la impresora.

Cada uno de estos apartados consta de varios subapartados, en los cuales se modificarán una serie de parámetros. Se empezará configurando el *Print Settings*:

- **Layers and perimeters:** La altura de la primera capa (*first layer height*) y la altura de las siguientes capas (*layer height*) han de ser iguales y de valor del diámetro de la boquilla. No obstante esto, se han aproximado a 1,5 mm. El resto de parámetros se desactivarán poniéndolos a 0, ya que no repercuten en la impresión (ver **Figura 32**).

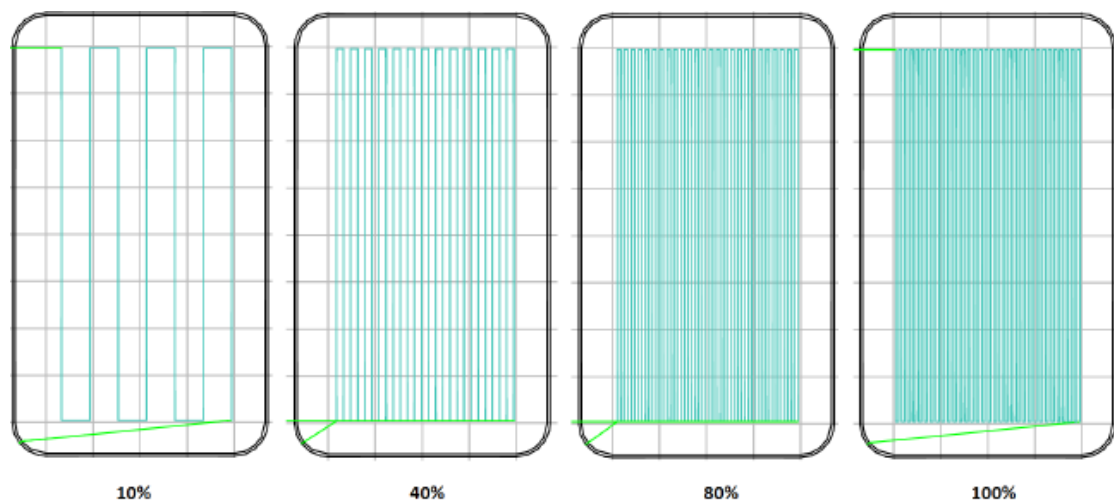
Finalmente, si se desea obtener la pieza B, se tendrán que cambiar ambos parámetros a 0,254 mm.



**Figura 32.** Configuración de la capa y el perímetro.

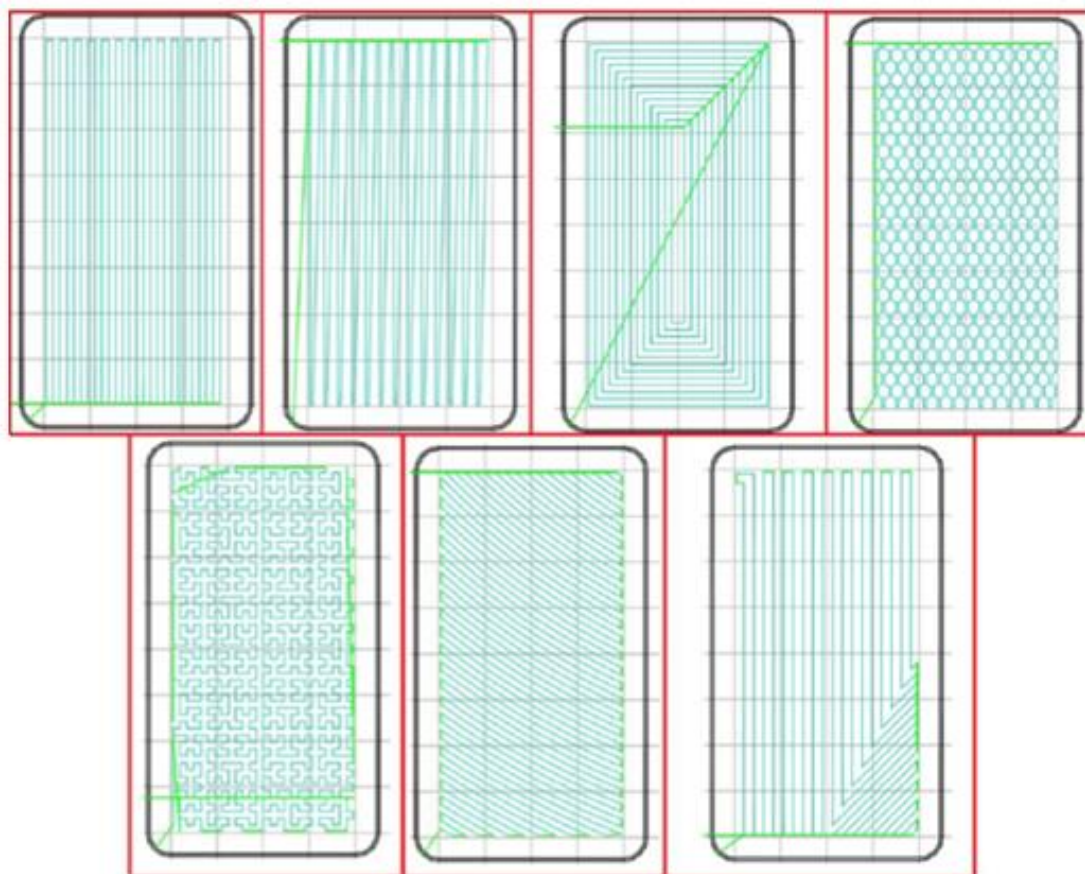
- **Infill:** En este subapartado se atenderá a la estructura interna de la pieza. Concretamente, a la densidad del relleno (*fill density*), al patrón del relleno (*fill pattern*) y al ángulo del relleno (*fill angle*). Las líneas que aparecen en verde claro en la **Figura 33**, **Figura 34** y **Figura 35** no forman parte de la pieza, sino que representan el desplazamiento de la máquina.

En la **Figura 33** se muestran algunos ejemplos de densidades de relleno que pueden ser configurados con *Slic3r*.



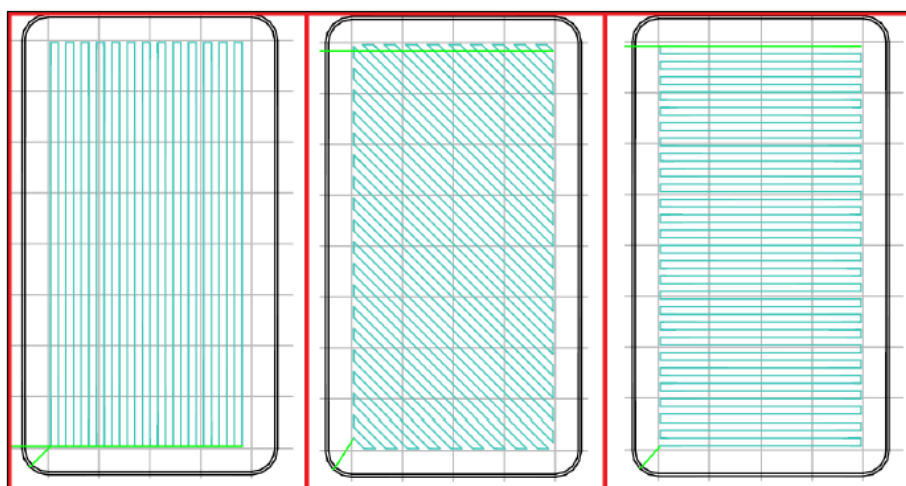
**Figura 33.** Ejemplos de densidades de relleno [44].

Los patrones de relleno que *Slic3r* permite configurar, son mostrados en la **Figura 34**, de izquierda a derecha y de arriba abajo: *rectilinear* (lineal), *line* (línea), *concentric* (concéntrico), *honeycomb* (panel de abeja), *hilbertcurve* (curva de hilbert), *archimedeananchors* (acuerdos de Arquímedes) y *octagramspiral* (octagram espiral).



**Figura 34.** Patrones de relleno de *Slic3r* [44].

En la **Figura 35** se presentan algunos ejemplos de ángulos de relleno comunes que pueden ser configurados con *Slic3r*.

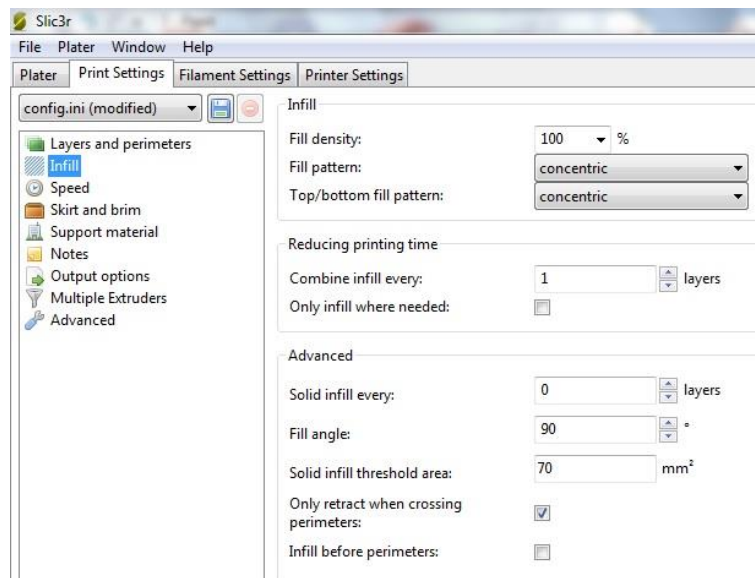


**Figura 35.** De izquierda a derecha, ángulo de relleno de 90, 135 y 180° [44].

Debido a que la pieza diseñada es cilíndrica, se ha decidido optar por un patrón de relleno (*fill pattern*) concéntrico (*concentric*), con el fin de adaptarse mejor a la

geometría de la pieza. Por lo que respecta a la densidad del relleno (*fill density*), se ha decidido que sea del 100%. Por otro lado, el ángulo del relleno (*fill angle*) no será relevante debido a que se realizará un patrón de relleno concéntrico. En cualquier caso, se ha puesto un valor de 90°. Por último, el *solid infill every* es un parámetro de impresión que define cada cuantas capas se hace una de sólida. Por tanto, se le asignará un valor de 0, con el fin de que todas las capas tengan la misma estructura (ver **Figura 36**).

Para la pieza C se modificará el *fill density* a un 70%.



**Figura 36.** Configuración del relleno.

- **Speed:** En esta sección se exponen una serie de parámetros vinculados a la velocidad de movimiento de la máquina. Esta velocidad no está relacionada con la velocidad del extrusor, ya que esta se regulará mediante otro parámetro, tal y como se explicará un poco más adelante. Los valores mostrados en la **Figura 37** han sido obtenidos de otros trabajos previos y se ha constatado que siguen siendo válidos para las muestras impresas en este trabajo; obteniéndose una muy buena relación entre la velocidad de desplazamiento de la impresora y la velocidad de extrusión. Finalmente, los parámetros asignados con un valor de 0 no repercutirán en la impresión.



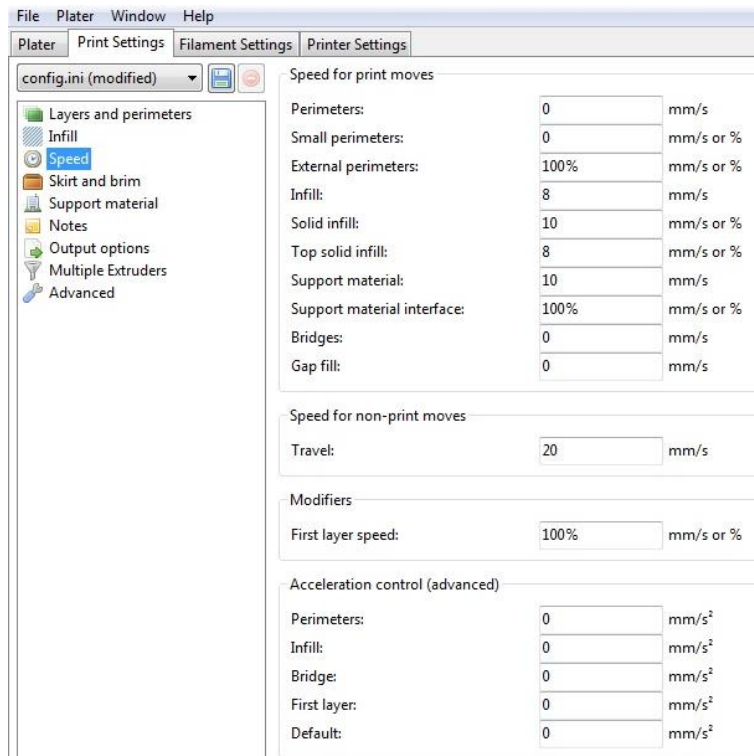


Figura 37. Configuración de la velocidad.

- **Skirt and brim:** El *skirt* es la línea alrededor de la zona de impresión, con la finalidad de garantizar un flujo continuo en la boquilla antes de empezar la impresión de la pieza. En la **Figura 38**, se pueden ver los parámetros de impresión y los valores asignados, donde: *loops* es el número de vueltas alrededor de la zona de impresión, *distance from object* es la separación entre el *skirt* y la zona de impresión y *skirt height* el número de capas del *skirt*. El *minimum extrusion length* será desactivado porque sino anularía los parámetros anteriores. Por último, el *brim* genera un borde extra en las piezas para que no se despeguen. Este parámetro es utilizado para imprimir polímeros y, por tanto, no se utilizará.

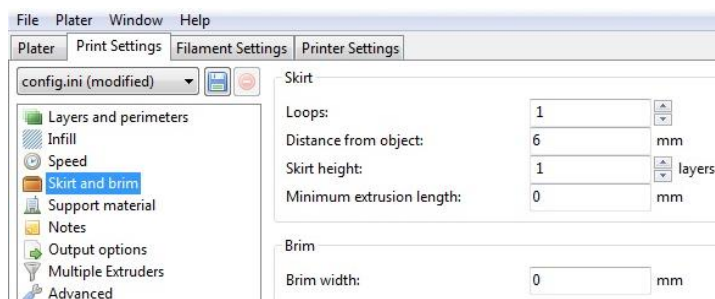


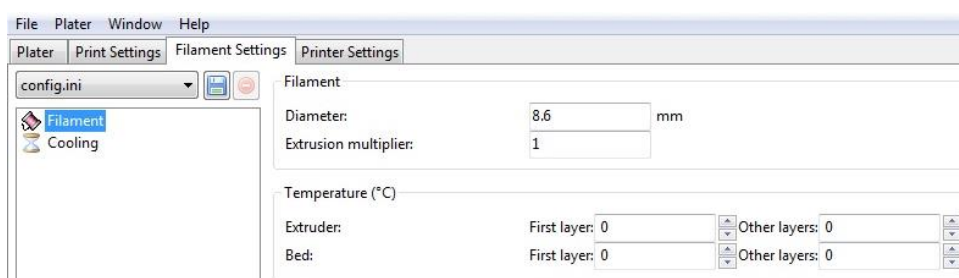
Figura 38. Configuración del *skirt* y *brim*.

En el resto de subpartados del *Print Settings* no se tendrá que realizar ninguna configuración. Por la cual cosa, se dejarán los parámetros que aparecen por defecto.



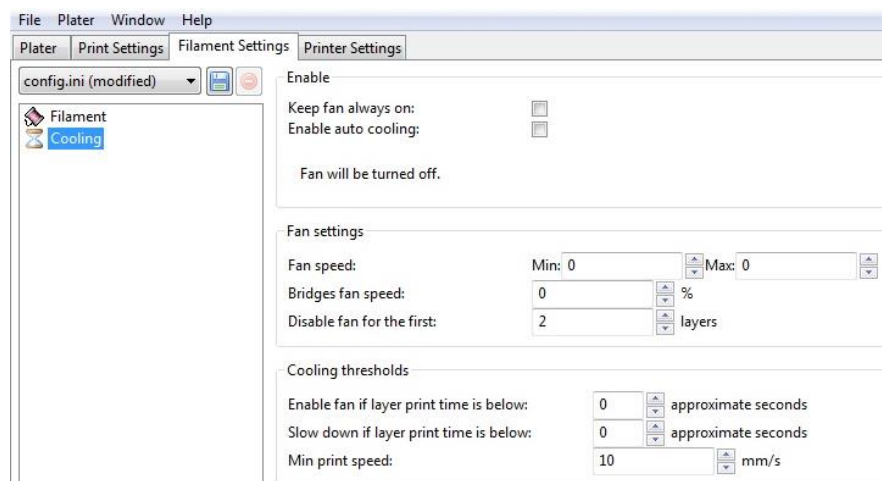
El siguiente apartado es el de *Filament Settings* que se pasará a comentar a continuación:

- **Filament:** *Diameter* es el diámetro interior de la jeringuilla (9,4 mm). No obstante esto, mediante la variación de este parámetro se modifica la velocidad del extrusor. En otros trabajos previos se ha obtenido un valor óptimo de 8,6 mm, pudiendo variar dependiendo de la viscosidad del material. Este valor se ha constatado que sigue siendo válido para las muestras impresas en este trabajo. Para el correcto funcionamiento de la impresora, es muy importante que el *extrusion multiplier* tenga un valor de 1. Por lo que respecta a los parámetros de temperatura, restarán desactivados (**Figura 39**).



**Figura 39.** Configuración del filamento.

- **Cooling:** Los ventiladores no serán utilizados para la impresión de pastas cerámicas. Por tanto, serán desactivados deseleccionando las opciones *Keep fan always on* y *Enable auto cooling* (**Figura 40**).

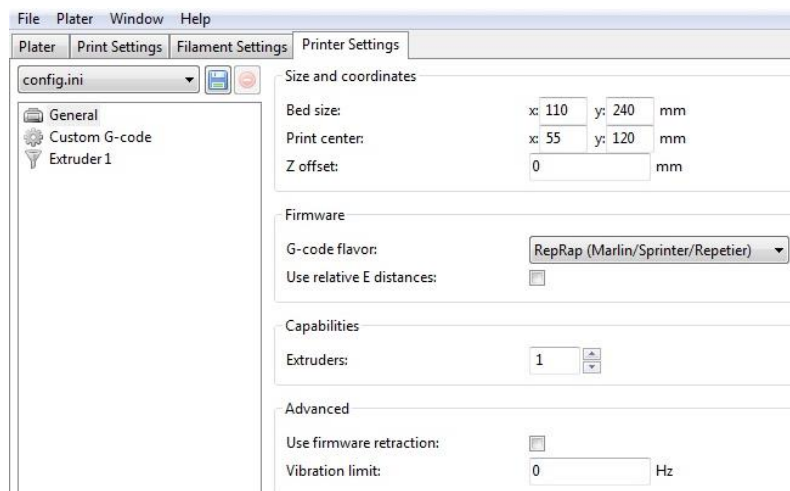


**Figura 40.** Configuración de los ventiladores.

El último apartado a comentar es el de *Printer Settings*:

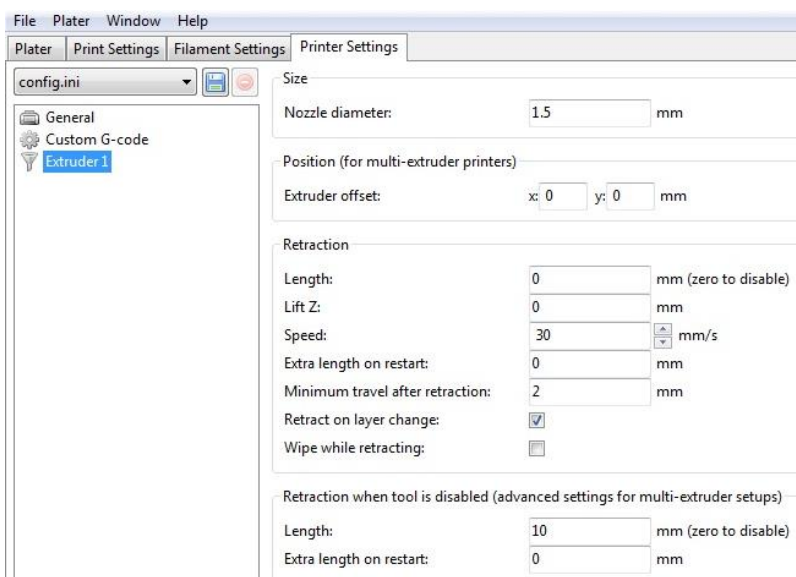
- **General:** *Bed size* son las dimensiones de la cama, *print center* el centro de impresión de la pieza y *Z offset* la altura inicial de la impresión. Por otro lado, como solo se

utilizará un cabezal, en *extruders* se le asignará un valor de 1, y se desactivará la casilla *Use relative E distances*, ya que se trabajará en distancias absolutas. Finalmente, el resto de parámetros se dejarán como se muestran en la **Figura 41**.



**Figura 41.** Configuración general de la impresora.

- **Extruder 1:** En *nozzle diameter* se pondrá el valor del diámetro de la boquilla. Para la pieza B se cambiará el *nozzle diameter* a 0,254 mm. El resto de parámetros no tienen utilidad en el presente trabajo y se dejarán como se muestran en la **Figura 42**.



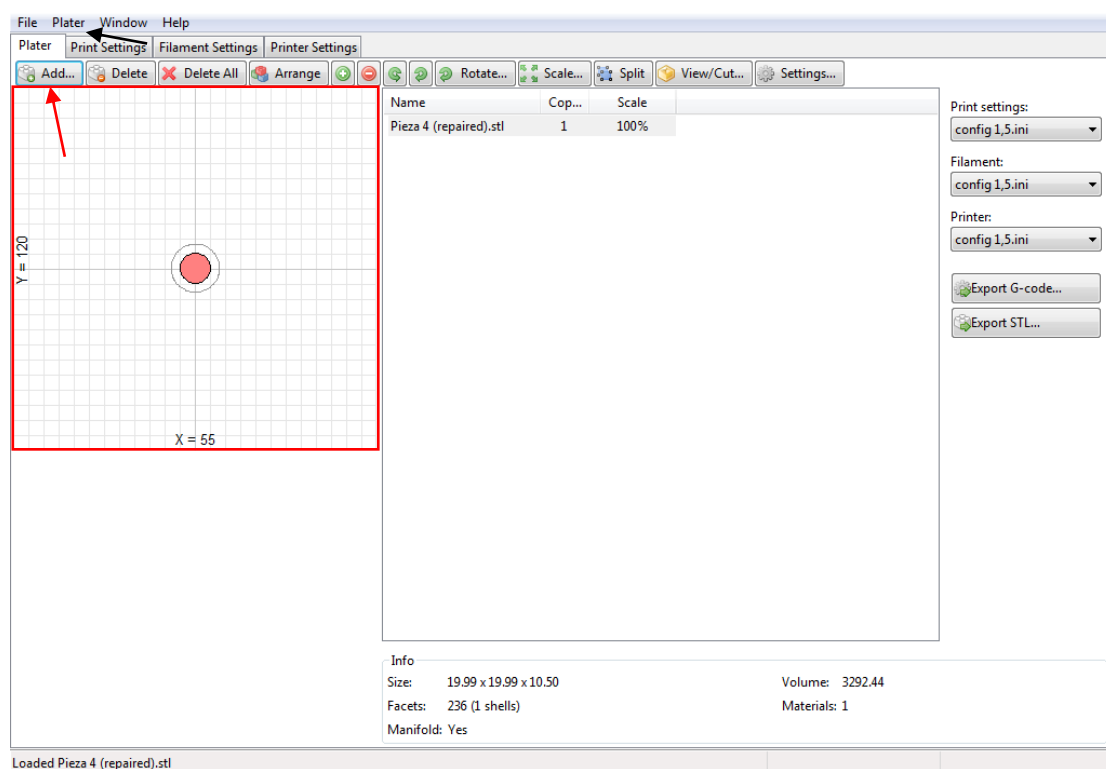
**Figura 42.** Configuración del mecanismo extrusor.

En el subapartado *Custom G-code* del *Printer Settings* no se realizará ningún cambio.

Finalizada la configuración de los parámetros de impresión, resulta muy interesante guardar el perfil de impresión como **File > Export Config**, así se tendrá disponible para futuras impresiones. Para

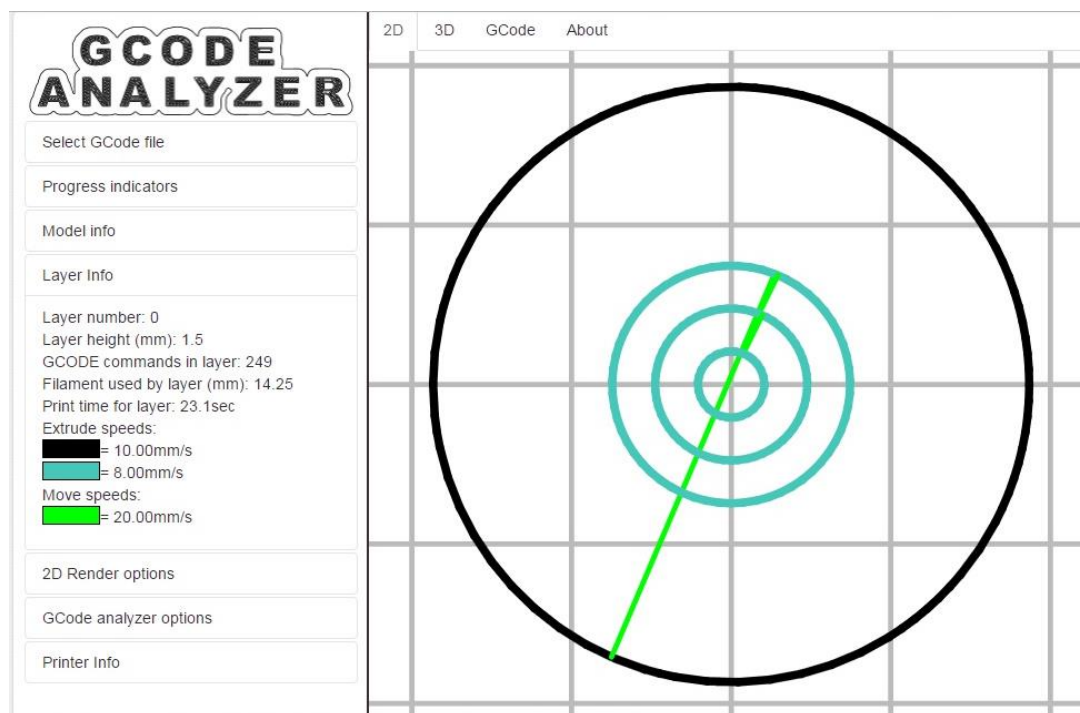
cargarlo ir a **File > Load Config** y seleccionar el perfil a cargar. Se recomienda que este alojado en la carpeta del Escritorio, ya que sino podrían haber problemas a la hora de abrirlo.

Llegado a este punto, se está en condiciones de añadir el archivo STL de la pieza reparada. Este paso, también se hubiese podido realizar antes o durante la configuración de los parámetros de impresión. En cualquier caso, el resultado hubiese sido el mismo. Así pues, se irá al apartado *Plater* y se arrastrará directamente el archivo sobre la plataforma, o se clicará en *Add...* y se buscará el archivo donde esté alojado. Seguidamente, se generará el código de impresión en formato G-code en **Plater > ExportGcode** (Figura 43).

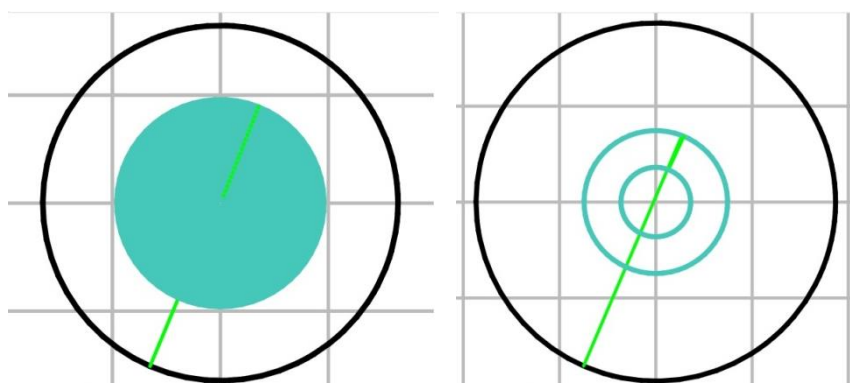


**Figura 43.** Aspecto general del programa *Slic3r* con la pieza posicionada, reparada y parametrizada; donde, el recuadro rojo es la plataforma, la flecha roja señala la ubicación del icono *Add...* y, la flecha negra, la pestaña *Plater* donde se genera el código de impresión.

Finalmente, se comprobará que los códigos generados están en concordancia con el diseño de la pieza y los parámetros establecidos. La verificación se realizará mediante el programa online *Gcode Analyzer*, en la página web *gcode.ws*. Con este programa se pueden visualizar las capas de la pieza y diferentes parámetros de impresión, como son el tiempo por capa y la velocidad de impresión (Figura 44 y Figura 45).



**Figura 44.** Pieza A visualizada con el programa *Gcode Analyzer*.



**Figura 45.** En la izquierda, la pieza B y, en la derecha, la pieza C, ambas visualizadas a partir del programa *Gcode Analyzer*.

Si los resultados obtenidos son los deseados, se guardarán los archivos G-code en una tarjeta de memoria SD que, posteriormente, será introducida en la impresora 3D para que realice la lectura del código.

#### Preparación de la muestra para la impresión 3D

Con carácter general, antes de realizar una impresión se tiene que asegurar que la máquina está calibrada y que funciona correctamente. Dentro de estas comprobaciones, es especialmente importante la altura del cabezal. Esta se puede regular manualmente mediante una barra roscada, situada en el lateral de la impresora, que presiona un final de carrera que marca  $Z=0$ . La altura ideal sería que el 0 estuviese en el punto donde la punta de la jeringuilla toca la base.

Para realizar el llenado de la jeringuilla se utilizará una pequeña manga pastelera (Figura 46). El proceso de llenado se tiene que realizar con cierta cura para minimizar que queden zonas sin material. En la misma ilustración se puede apreciar el correcto llenado de la jeringuilla con el émbolo puesto.

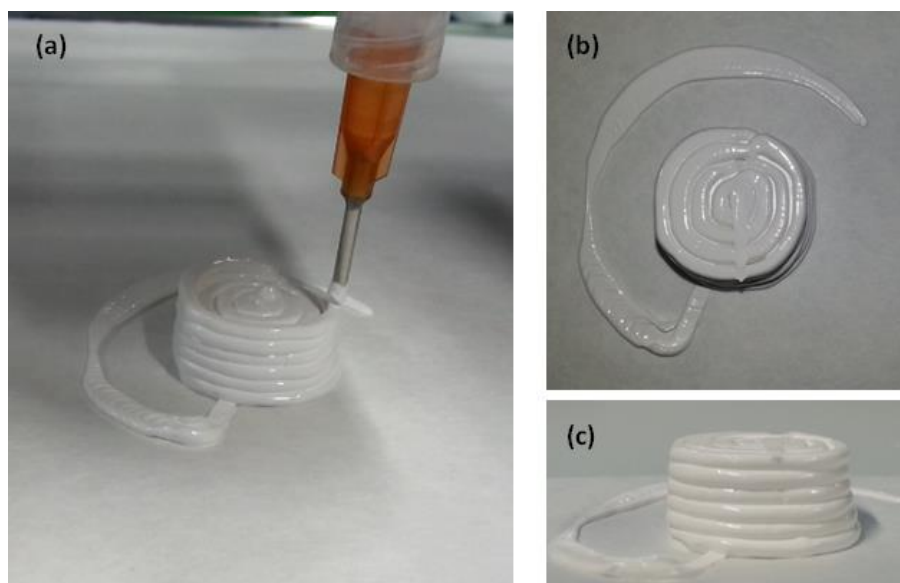


Figura 46. Método empleado para el llenado de la jeringuilla.

Los siguientes pasos a realizar se detallan a continuación:

- Encender la impresora mediante el botón situado en la esquina inferior izquierda.
- Extraer el extrusor izquierdo, ya que solo se utilizará este en el trabajo, seleccionando en el panel de control de la impresora: **Prepare > Move axis > Move 0,1mm > Extruder left**. Con esta acción, el extrusor podrá desplazarse en ambas direcciones. Para seleccionar estas instrucciones, se girará la rueda situada en el panel de control para desplazarse por los menús y se pulsará para seleccionar la opción escogida.
- Alojarse la jeringuilla, previamente cargada, en el alojamiento del cabezal izquierdo.
- Es recomendable, a pesar del *skirt*, hacer un pequeño purgado extruyendo un poco de material. Esto se logrará seleccionando las instrucciones que se usaron para extraer el extrusor y girando la rueda en sentido horario unos pocos milímetros hasta que el material salga de forma continua por la boquilla. Posteriormente, se retirará el material extruido.
- A continuación, se colocará un papel absorbente sobre la cama para imprimir la muestra sobre él. De esta manera, se podrá manipular la muestra impresa.
- Introducir la tarjeta SD en el alojamiento situado en el lado izquierdo del panel de control.
- Finalmente, se selecciona *Print from SD* y se escoge la pieza que se desea imprimir.

En la Figura 47 se puede ver el proceso de impresión de la muestra ZrO<sub>2</sub> 37-P30 con la configuración de impresión C, así como el resultado final del mismo.



**Figura 47.** (a) Proceso de impresión de la pieza C, muestra ZrO<sub>2</sub> 37-P30. Alzado (b) y perfil (c) de la pieza impresa.

En la **Tabla 7** se muestra una tabla resumen de las muestras impresas.

**Tabla 7.** Tabla resumen de las muestras imprimidas.

Muestra	Configuración de impresión	Unidades
ZrO <sub>2</sub> 30-P20	A	1
ZrO <sub>2</sub> 37-P20	A	1
ZrO <sub>2</sub> 45-P20	A	1
ZrO <sub>2</sub> 30-P25	A	1
ZrO <sub>2</sub> 37-P25	A	1
ZrO <sub>2</sub> 37-P25	B	1
ZrO <sub>2</sub> 45-P25	A	1
ZrO <sub>2</sub> 30-P30	A	1
ZrO <sub>2</sub> 37-P30	A	3
ZrO <sub>2</sub> 37-P30	C	1
ZrO <sub>2</sub> 45-P30	A	4

Finalmente, comentar que las muestras que se usen para la determinación de la porosidad, densidad y dureza serán impresas con la configuración A.

### 3.4.3. Sinterizado

Las muestras impresas del apartado anterior (**Tabla 7**) se les realizará un tratamiento térmico de sinterización, con el fin de obtener el producto final. El tratamiento térmico se efectuará por debajo

de la temperatura de fusión de la circona, a presión atmosférica y en aire. La velocidad de calentamiento y enfriamiento será aproximadamente de 3 °C/min.

En la **Figura 48** se puede ver el horno *Nabertherm* usado para realizar esta labor, así como unas muestras introducidas en su interior en una naveta de alúmina.

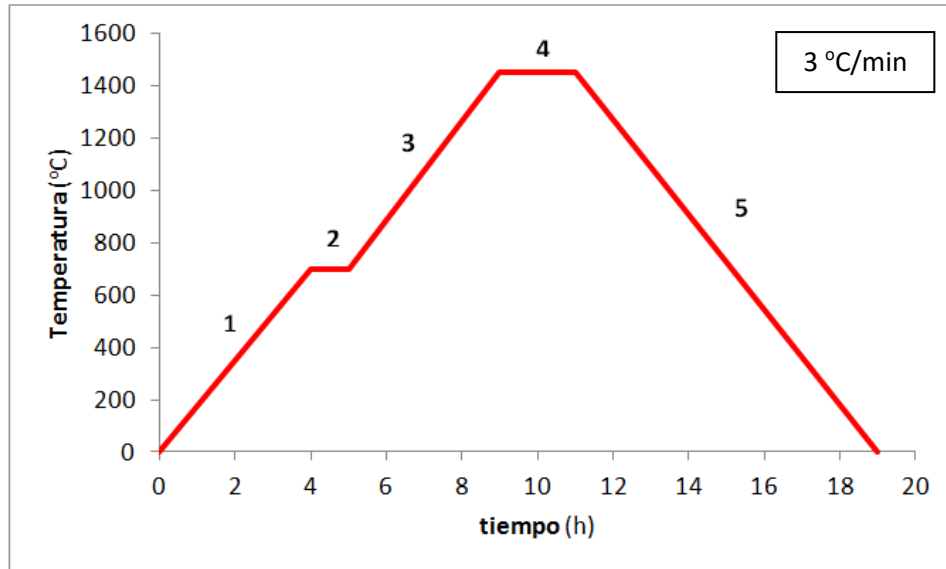


**Figura 48.** En la fotografía de la izquierda se muestra el horno *Nabertherm* usado para el tratamiento térmico de sinterización. En la fotografía de la derecha se puede ver una imagen del interior del horno con las muestras situadas encima de una naveta de alúmina.

El tratamiento térmico de sinterización aplicado se representa en la **Figura 49**. En el tramo 1 se evaporará el agua, el Pluronic® F-127 y los componentes E/S de la circona contenidos en las muestras. Este proceso se hará de manera progresiva minimizando, en la medida de lo posible, la formación de poros y durante un tiempo lo suficientemente extenso y que se prolongará a lo largo del tramo 2, para asegurar que no quedan restos de estos elementos en su interior. La evaporación del Pluronic® F-127 se producirá entre 200-400 °C y los componentes E/S de la circona a 450 °C aprox.

La finalidad del tercer tramo es llegar a 1450 °C. Se mantendrá esta temperatura durante 2 h (tramo 4). En esta etapa se logrará transformar la circona monoclinica a fase tetragonal; mejorando las propiedades mecánicas de la misma, tales como la dureza, ya que disminuye el tamaño de grano (340 nm), y aumenta la tenacidad a la fractura. El proceso concluirá enfriando las muestras hasta temperatura ambiente (tramo 5).





**Figura 49.** Tratamiento térmico de sinterización aplicado a las pastas cerámicas base circona.

En la **Figura 50** se puede observar la contracción que sufren las muestras una vez realizado el tratamiento térmico de sinterización.



**Figura 50.** En la fotografía de la izquierda se pueden ver las muestras antes de realizar el tratamiento térmico de sinterización y, en la derecha, una vez realizado este. La fila superior son 2 muestras ZrO<sub>2</sub> 45-P30 y las 4 restantes ZrO<sub>2</sub> 45-P30. Todas las muestras han sido imprimidas con la configuración A, a excepción de la situada en la esquina inferior derecha que ha sido imprimida con la C.

### 3.5. Preparación de las muestras

En este subapartado se explicará el procedimiento seguido para obtener un buen acabado superficial, es decir, que la muestra sea plano/paralela y con un acabado especular (rugosidad < 1



$\mu\text{m}$ ). Esto será de vital importancia para poder caracterizar las muestras impresas, tanto microestructuralmente como mecánicamente.

Para realizar el proceso de desbaste/pulido se ha utilizado la pulidora manual *LaboPol-5* de la marca *Struers* (ver **Figura 51a**) a una velocidad angular de 150 rpm. Con el fin de lograr un buen acabado superficial, se recomienda seguir una trayectoria de lijado en forma de “8” y que la fuerza aplicada a la muestra sea lo más constante posible y equivalente a un esfuerzo aproximado de  $1 \text{ kg/cm}^2$ . De igual modo, se humedecerá ligeramente con agua el papel de desbaste o paño, según el caso, para reducir la fuerza de fricción, facilitando el deslizamiento de la muestra.

### 3.5.1. Desbaste

En primer lugar, se realizará el proceso de desbaste para conseguir una muestra plano/paralela. Para esta operación no hay un tiempo estimado, aunque 20 min suele ser suficiente en las muestras desbastadas, y dependerá del estado inicial de la muestra y de la cantidad a desbastar.

Los papeles de desbaste utilizados son de granulometría P500 y P800. Se empezará con el papel de granulometría mayor (P500 en este caso) y se finalizará con el menor, siendo recomendable que el tiempo de lijado vaya incrementándose conforme se va utilizando un papel con una granulometría menor. Con esto se minimizan las posibilidades de que queden rayas del proceso de lijado anterior. Sea cual sea el papel de desbaste que se esté utilizando, se recomienda realizar un último minuto a 120 rpm para que la abrasión sea menor.

Finalmente, al cambiar de un papel de desbaste a otro y finalizado el proceso de desbaste con el papel de desbaste P800, se limpiará con un trapo húmedo la zona desbastada de la muestra y se secará con aire sintético.

### 3.5.2. Pulido

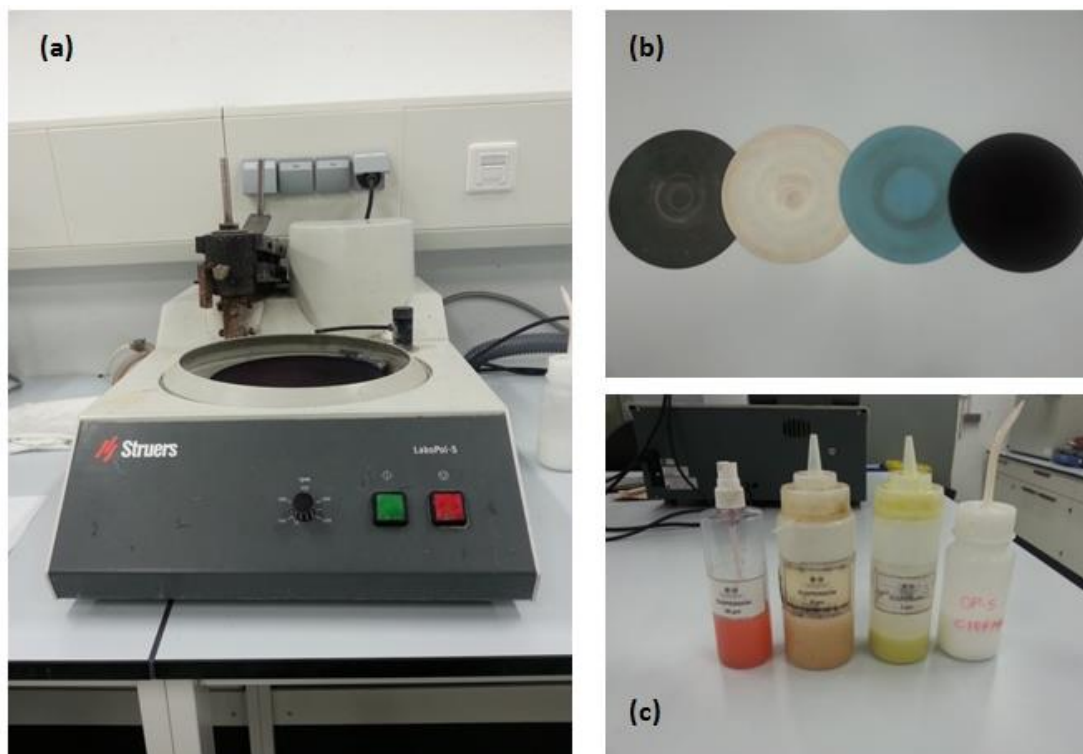
La finalidad del pulido es obtener una superficie con acabado especular. Para tal fin, se usarán diferentes paños y líquidos abrasivos (**Figura 51b y c**). Concretamente, se utilizarán los paños *MD-Plan*, *MD-Dac* y *MD Nap* de la marca *Struers*, a los cuales se les ha añadido suspensiones de diamante de granulometrías ( $30 \mu\text{m}$ ,  $6 \mu\text{m}$  y  $3 \mu\text{m}$ ) y sílice coloidal ( $< 1 \mu\text{m}$ ), durante diferentes tiempos; todo ello especificado en la **Tabla 8**.

Una vez se finalice el tiempo de pulido de una etapa se mojará el paño con agua para eliminar el líquido abrasivo. Seguidamente, se limpiará con un trapo húmedo la zona pulida de la muestra y se secará con aire sintético. Por último, durante 1 min a 120 rpm se pulirá la muestra solo con el paño húmedo y se volverá a limpiar y secar la zona pulida de la muestra para la siguiente fase de pulido. La última fase queda exenta de este minuto adicional.

**Tabla 8.** Resumen del proceso de desbaste/pulido.

Operación	Duración (min)	Soporte	Líquido abrasivo	Tamaño partícula ( $\mu\text{m}$ )
Desbaste	8 aprox.	Papel de desbaste P500	-	-
Desbaste	12 aprox.	Papel de desbaste P800	-	-
Pulido	20	Paño MD-Plan (blanco)	Suspensión de diamante	30
Pulido	15	Paño MD-Dac (azul)	Suspensión de diamante	6
Pulido	15	Paño MD-Dac (azul)	Suspensión de diamante	3
Pulido	20	Paño MD Nap (marrón)	Sílice coloidal	< 1

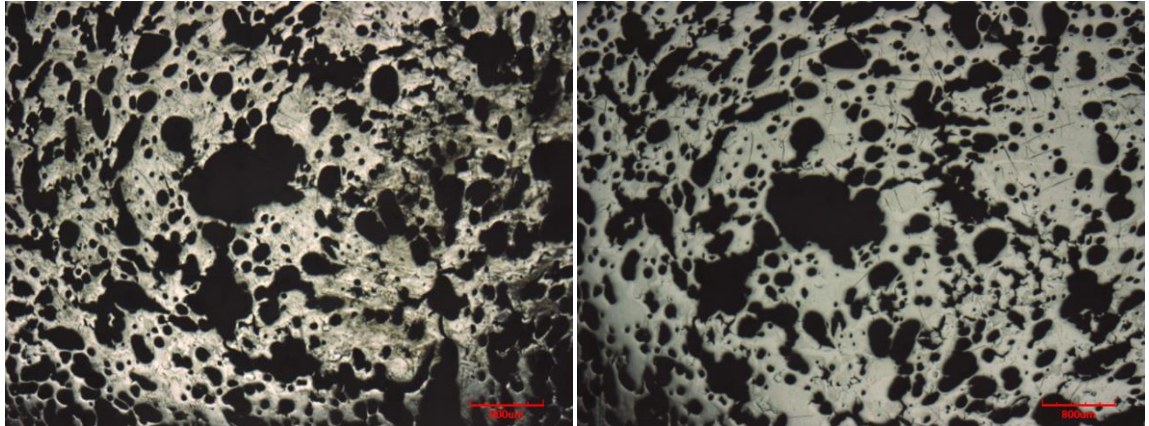
**Nota:** A las duraciones del proceso de desbaste/pulido se les debe añadir un minuto más por operación, a excepción de la última, en el cual se desbastará o pulirá (sin líquido abrasivo) a 120 rpm.



**Figura 51.** (a) Pulidora *LaboPol-5* de la marca *Struers* utilizada en el proceso de desbaste/pulido. (b) De izquierda a derecha, papel de desbaste (P500 y P800), paño MD-Plan, MD-Dac y MD Nap. (c) De izquierda a derecha, suspensiones de diamante de granulometrías (30  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$  y 3  $\mu\text{m}$ ) y sílice coloidal utilizadas en el pulido de las muestras cerámicas.

Finalizado este proceso, las muestras habrán quedado contaminadas por partículas generadas en las diferentes etapas del desbaste/pulido. Esto es debido a la porosidad de las muestras. Para poder eliminar estas impurezas, se dejarán las muestras durante 10 min en ultrasonidos dentro de un vaso de precipitados con acetona. Finalmente, se secarán con aire sintético.

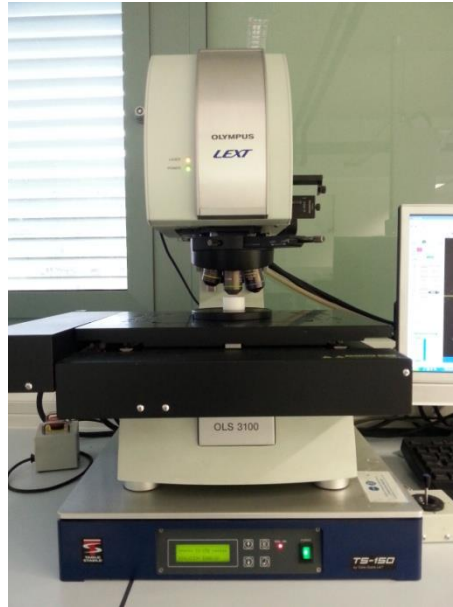
No obstante esto, como se pudo comprobar experimentalmente, este proceso resulta insuficiente, con lo que se deberá limpiar la superficie de la muestras a analizar con etanol (ver **Figura 52**).



**Figura 52.** Muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P30 (S) antes y después de ser limpiada con etanol.

### 3.6. Microscopía óptica confocal

Para la elaboración de este trabajo se ha utilizado el microscopio óptico confocal *Olympus LEXT OLS 3100* (**Figura 53**). Este equipo permite obtener imágenes de hasta 1000 aumentos y, en el modo confocal, aparte de generar imágenes enfocadas, permite obtener imágenes 3D de la superficie del material.



**Figura 53.** Microscopio óptico confocal *Olympus LEXT OLS 3100*.

El microscopio está habilitado con un software de análisis de imágenes que posibilita aplicar distintos retoques a las capturas realizadas, así como obtener diferentes dimensiones de la muestra, gracias a herramientas tales como la distancia entre dos puntos o el análisis de rugosidad.

La microscopía confocal presenta la ventaja de eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Esto se realiza mediante el diafragma de detección que, junto al diafragma de iluminación, son los dos diafragmas de los que consta este tipo de equipos (ver **Figura 54**).

El haz láser está dirigido a un punto concreto del plano focal, mientras que la luz reflejada por la muestra está dirigida y captada por un detector. Por último, la imagen focal se obtiene después de rastrear la superficie de la muestra con el láser. Las imágenes obtenidas son digitales, ya que el detector transforma la señal lumínica en una señal eléctrica visualizada por la pantalla del ordenador.

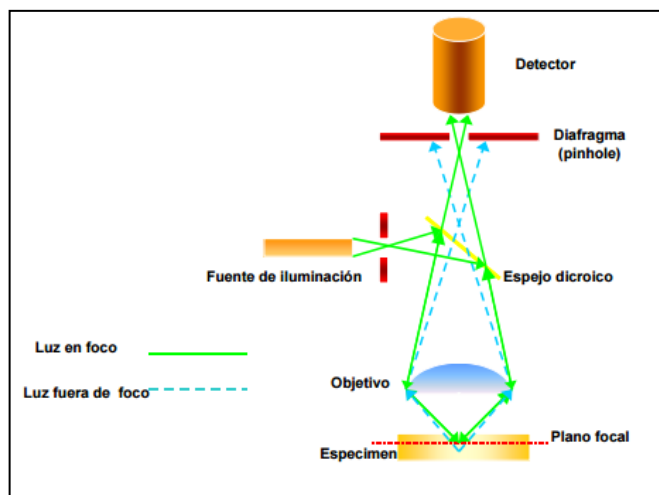


Figura 54. Esquema del principio de funcionamiento de la microscopía óptica confocal [47].

### 3.7. Caracterización de las muestras

#### 3.7.1. Porosidad

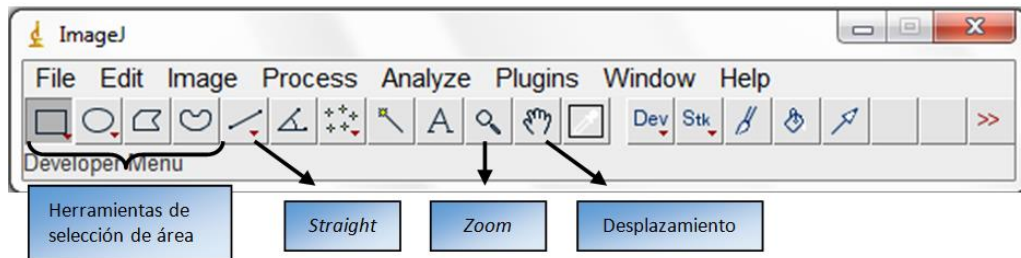
En el **Apartado 3.5** se logró obtener que las muestras ZrO<sub>2</sub> 45-P30, ZrO<sub>2</sub> 45-P25 y ZrO<sub>2</sub> 45-P20 fueran plano/paralelas y con un acabado especular. Esto es fundamental para garantizar que cuando se esté determinando la porosidad del material, verdaderamente se esté midiendo la de este y no defectos como rayas del proceso de lijado, suciedad e impurezas.

Las micrografías de estas muestras han sido obtenidas mediante el microscopio óptico confocal. Matizar, que para facilitar el tratamiento de las imágenes con el programa *ImageJ*, estas se han guardado escaladas.

Los siguientes pasos a realizar se detallan a continuación y se desarrollarán gracias a la ayuda del programa *ImageJ* (**Figura 55**):

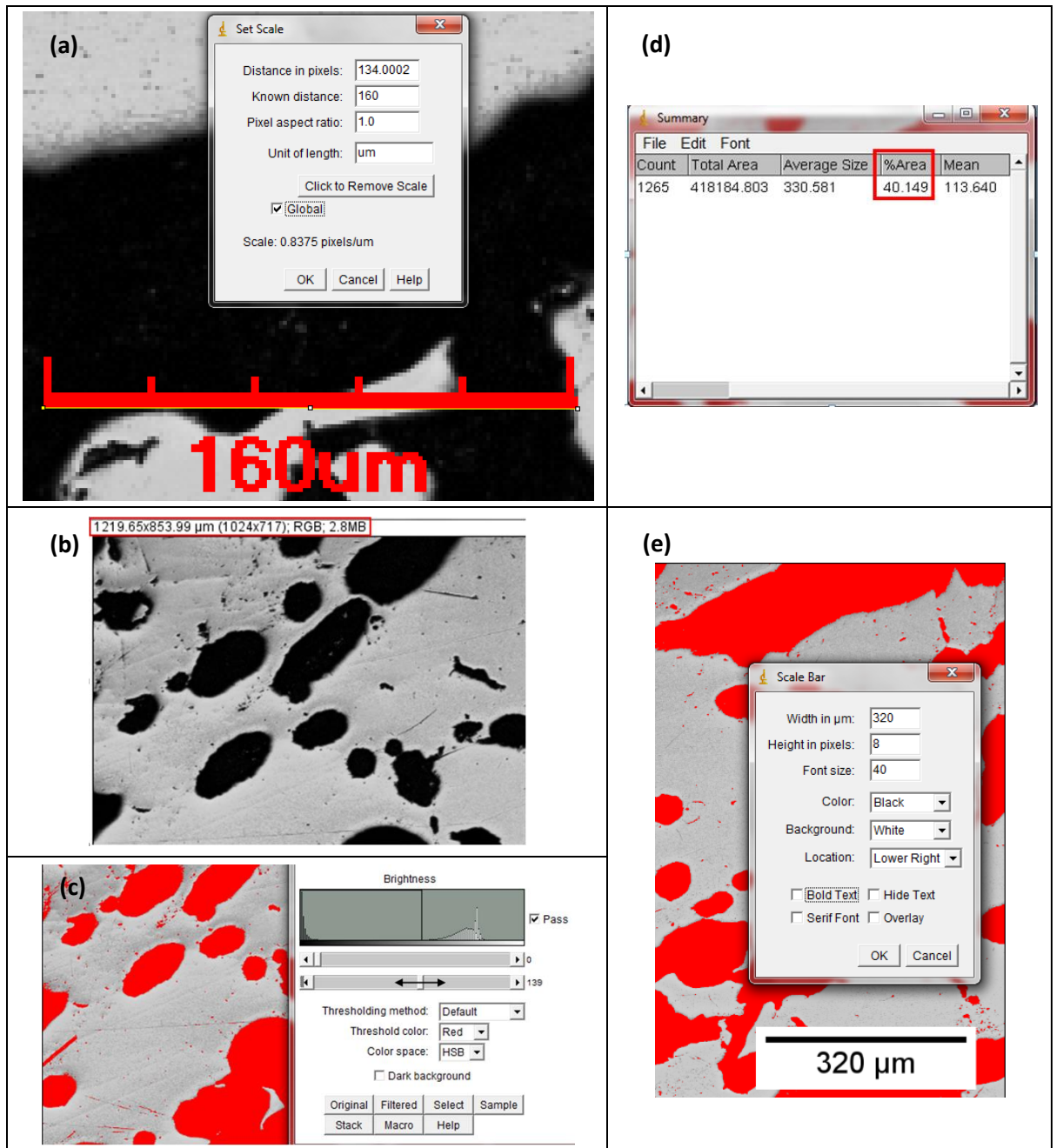
- Para abrir la micrografía se arrastrará la imagen al programa o se seleccionará **File > Open** y se escogerá la imagen que se desea abrir.
- El siguiente paso es la calibración de la imagen. En este caso se hará a partir de una medida conocida. Se clicará en *straight* y se trazará una línea de igual longitud que la escala de la imagen. A continuación, se irá a **Analyze > Set Scale**. En la ventana que aparece, se introducirá la longitud y la unidad de la escala. Al *Pixel aspect ratio* se le deberá dar un valor de 1. Por último, si se marca *Global*, el resto de imágenes que se abran tendrán la misma relación distancia/píxeles (ver **Figura 56a y b**).
- Se selecciona el área a analizar y se recorta la imagen mediante **Image > Chop**.

- Para destacar los poros de la micrografía se deberá ir a **Image > Adjust > Color Threshold**. Seguidamente, desplazando la barra de brillo (*brightness*) se ajustará la imagen diferenciando los poros de las zonas de material sólido (**Figura 56c**). Es recomendable, en las imágenes con varias tonalidades, realizar esta operación a través de **Image > Adjust > Threshold**. No obstante esto, previamente se deberá convertir la imagen a formato 8-bit (**Image > Type > 8-bit**) y se ajustará la correspondiente barra de brillo.
- El siguiente paso es medir la porosidad del material. Para tal labor, se irá a **Analyze > Analyze Particles** y se seleccionará *Summarize*. Aparecerá una nueva ventana emergente, donde en %Area se encuentra el porcentaje de área de la zona remarcada (los poros), que es el valor que se está buscando (**Figura 56d**).
- Finalmente, si se desea volver a escalar la imagen, se podrá hacer mediante **Analyze > Tools > Scale Bar** (**Figura 56e**). Se guardará la imagen como **File > Save As** y el formato que se desee.



**Figura 55.** Cuadro de comandamientos del programa *ImageJ*.





**Figura 56.** (a) Proceso de calibración de la imagen. (b) Micrografía calibrada (ver recuadro rojo). (c) Utilización de la herramienta *Color Threshold*. La flecha negra indica el desplazamiento de la barra de brillo. (d) Resultado de la porosidad del material (ver recuadro rojo). (e) Configuración adoptada para reescalar la imagen.

### 3.7.2. Densidad del material

Para determinar la densidad de las muestras ZrO<sub>2</sub> 45-P30, ZrO<sub>2</sub> 45-P25 y ZrO<sub>2</sub> 45-P20 se ha utilizado el método de Arquímedes. Este método presenta la desventaja de no contemplar la porosidad interna del material (porosidad no interconectada). El équipo empleado para realizar esta labor ha sido la báscula de precisión *Mettler Toledo XS205 Dual Range* (Figura 57).



**Figura 57.** Vista general de la báscula de precisión *Mettler Toledo XS205 Dual Range* equipada con los accesorios para mirar la densidad mediante el método de Arquímedes.

El **principio de Arquímedes** dice que un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo, experimenta una fuerza vertical y hacia arriba, llamada “empuje”, igual al peso del volumen del fluido que desaloja, ver **ecuación ( 19 )**.

$$E = m_{f.desalojado} \cdot g = V_{f.desalojado} \cdot \rho_f \cdot g \quad (19)$$

$E$  es la fuerza de empuje,  $\rho_f$  es la densidad del fluido y  $m_{f.desalojado}$  y  $V_{f.desalojado}$  son la masa y el volumen de líquido desalojado, respectivamente.

Por lo que respecta al peso de la muestra, a partir de ahora llamado **peso en seco** ( $p$ ), es igual a:

$$p = m \cdot g = V \cdot \rho \cdot g \quad (20)$$

donde  $m$  es la masa de la probeta,  $V$  su volumen y  $\rho$  su densidad que es el valor que se está buscando.

Por otro lado, cuando se introduce lentamente un cuerpo en un líquido en reposo, se pueden dar tres situaciones diferentes:

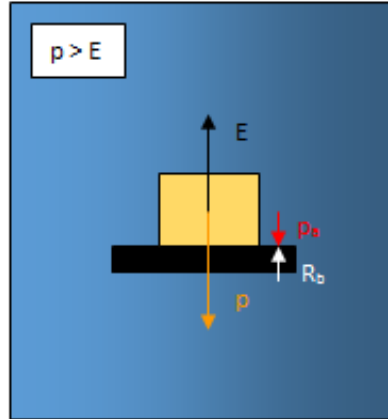
- $p = E \Rightarrow$  Cuerpo en equilibrio.
- $p > E \Rightarrow$  El cuerpo se hunde.
- $p < E \Rightarrow$  El cuerpo emerge hasta la superficie tendiendo a buscar su posición de equilibrio ( $p = E$ ).



Tal y como se pudo ver experimentalmente, la muestra se hunde con lo que se pueden extraer las siguientes conclusiones:

$$p > E \Rightarrow \begin{cases} p_a = p - E \\ V = V_{f.desalojado} \end{cases} \quad (21)$$

donde  $p_a$  es el peso aparente (peso en agua a partir de ahora) que es la fuerza resultante del sistema (Figura 58).



**Figura 58.** Fuerzas que intervienen en el pesado en agua mediante el método de Arquímedes.

En la **Figura 58** se pueden ver dos recuadros. El recuadro amarillo simboliza la probeta y el negro la plataforma de la báscula. Como el peso de la probeta es superior al empuje, se obtiene una fuerza resultante ( $p - E$ ) que es el valor que mide la báscula. Consecuentemente, para que el sistema esté en equilibrio y aplicando el principio de acción y reacción de una fuerza de Newton, la báscula realizará una fuerza (reacción)  $R_b$  de igual módulo y dirección que  $p_a$ , pero de sentido contrario.

Finalmente, matizar que  $p_a$  y  $R_b$  no se han dibujado en su lugar de aplicación para facilitar la visualización del gráfico. La fuerza  $p_a$ , al igual que  $p$  y  $E$ , está en el centro de masas de la probeta. Mientras que  $R_b$  también estará colineal a las tres fuerzas, pero su punto de aplicación será entre la superficie de contacto de la probeta y de la plataforma de la báscula.

El líquido en el que se sumergirá la muestra es agua como se deduce de lo comentado hasta ahora. El agua presenta una densidad aproximada de  $\rho_f = 1 \text{ g/cm}^3$ . Teniendo en cuenta esto y substituyendo la **ecuación (20)** y la **ecuación (19)** en  $p_a = p - E$ , se obtiene lo siguiente:

$$p_a = p - E = V \cdot \rho \cdot g - V_{f.desalojado} \cdot g \quad (22)$$

Como el cuerpo está sumergido,  $V = V_{f.desalojado}$ . Aislado  $\rho$  del sistema, se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{p_a + V_{f.desalojado} \cdot g}{V \cdot g} = \frac{p_a}{V \cdot g} + \frac{V_{f.desalojado} \cdot g}{V \cdot g} = \frac{p_a}{V \cdot g} + 1 \quad (23)$$

Sustituyendo  $V = m/\rho$  y  $p_a = m_a \cdot g$  de la ecuación anterior:

$$\rho = \frac{m_a \cdot g}{\frac{m}{\rho} \cdot g} + 1 = \frac{\rho \cdot m_a}{m} + 1 \quad (24)$$

Operando un poco la **ecuación (24)** y sacando factor común  $\rho$  se obtiene la ecuación empleada para el cálculo de la densidad mediante el método de Arquímedes (**ecuación (25)**).

$$\rho = \frac{m}{m - m_a} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (25)$$

Así pues, de cada muestra se han realizado dos medidas (pesado en seco y pesado en agua). Seguidamente, se ha calculado la densidad mediante la **ecuación (25)**. Los resultados obtenidos se pueden ver en el **Apartado 4.2.2**.

### 3.7.3. Reología

En este subapartado se explicará la metodología empleada para realizar la caracterización reológica de las muestras y se presentará el reómetro utilizado. Para la segunda labor y con el fin de profundizar en el conocimiento del reómetro usado, se ha consultado la siguiente documentación proporcionada por la marca *Anton Paar*: *CC39 Measuring System data sheet* [48], *RheolabQC instruction manual* [49], *Temperature Device instruction manual* [50] y *RheoCompass software manual* [51].

#### a) Introducción

La caracterización reológica de un fluido es un proceso laborioso. Se debe realizar cuidadosamente, especialmente en un fluido como el que se va a caracterizar (no-newtoniano, suspensión,...). Por estas razones y por disponer de un tiempo limitado para realizar el trabajo, se ha optado por un porcentaje en  $ZrO_2$  del 37%, no contemplando los otros porcentajes de  $ZrO_2$ , ya que es el valor aproximado central de la zona imprimible de la **Figura 22** propuesta por [23]. Por la cual cosa, se determinará la viscosidad dinámica ( $\eta$ ) de las muestra P30, P25, P20,  $ZrO_2$  37-P30,  $ZrO_2$  37-P25 y  $ZrO_2$  37-P20.

La temperatura del ensayo es un parámetro limitante. Esta viene dada por las sustancias integrantes en las muestras y, en este trabajo, relacionada con la temperatura a la que se desea imprimir, a temperatura ambiente (aprox. 20°C). La circona 3Y-TZP es estable hasta temperaturas elevadas, **Figura 1**. Por tanto, este material no será susceptible de provocar un cambio repentino en la viscosidad del material debido a la temperatura aplicada. Por otro lado, el agua presenta una viscosidad relativamente constante (fluido newtoniano) de 0 a 80°C.

Así pues, el material crítico es el Pluronic® F-127, ya que al variar su temperatura modificará su viscosidad notablemente y, en consecuencia, modificará la de las muestras. Feilden *et al.* [23] y Maazouz *et al.* [43], entre otros autores, recomiendan que la temperatura de servicio del Pluronic® F-127 no exceda en ningún caso de 40°C.

Por otro lado, en el **Apartado 3.4.1** se comentó que las muestras de Pluronic® F-127 serán almacenadas en un frigorífico durante 24 h a 4 °C. Por estas razones, se ha decidido caracterizar la viscosidad de las muestras de 4°C a 40°C, equidistando las medidas entre sí en 4 °C.

Los ensayos se efectuarán a velocidades de deformación (o de cizalla) ( $\dot{\gamma}$ ) de 1 a 100 Hz. Las velocidades de deformación que puede desarrollar la impresora están comprendidas dentro de este intervalo.

Para caracterizar la viscosidad de las muestras se han generado dos tipologías diferentes de gráficos:

- *viscosidad dinámica-temperatura* a una de las cuatro velocidades de cizalla propuestas.
- *viscosidad dinámica-velocidad de deformación* en el intervalo de temperaturas propuestas.

Por otro lado, tal y como se ha podido comprobar en la parte experimental y como autores como [27] comentan, para la caracterización reológica de fluidos no-newtonianos, es vital especificar detalladamente la metodología, parámetros y demás factores que pueden tener importancia en la variación de las medidas de las propiedades reológicas, viscosidad dinámica en este caso, de los fluidos no-newtonianos.

Para generar las dos tipologías de gráficos se han seguido tres metodologías diferentes resumidas en la **Tabla 9**.

**Tabla 9.** Características de los ensayos de las 3 metodologías empleadas.

	Velocidad de deformación	Temperatura	Número de medidas	Tiempo de la medida	Duración del ensayo (s)
<b>Método 1</b>	constante	Constante	20 med·punto	6 s/med·punto	120
<b>Método 2</b>	variable	Constante	100	2 s/med	200
<b>Método 3</b>	constante	Variable	100	7,3 s/med	730

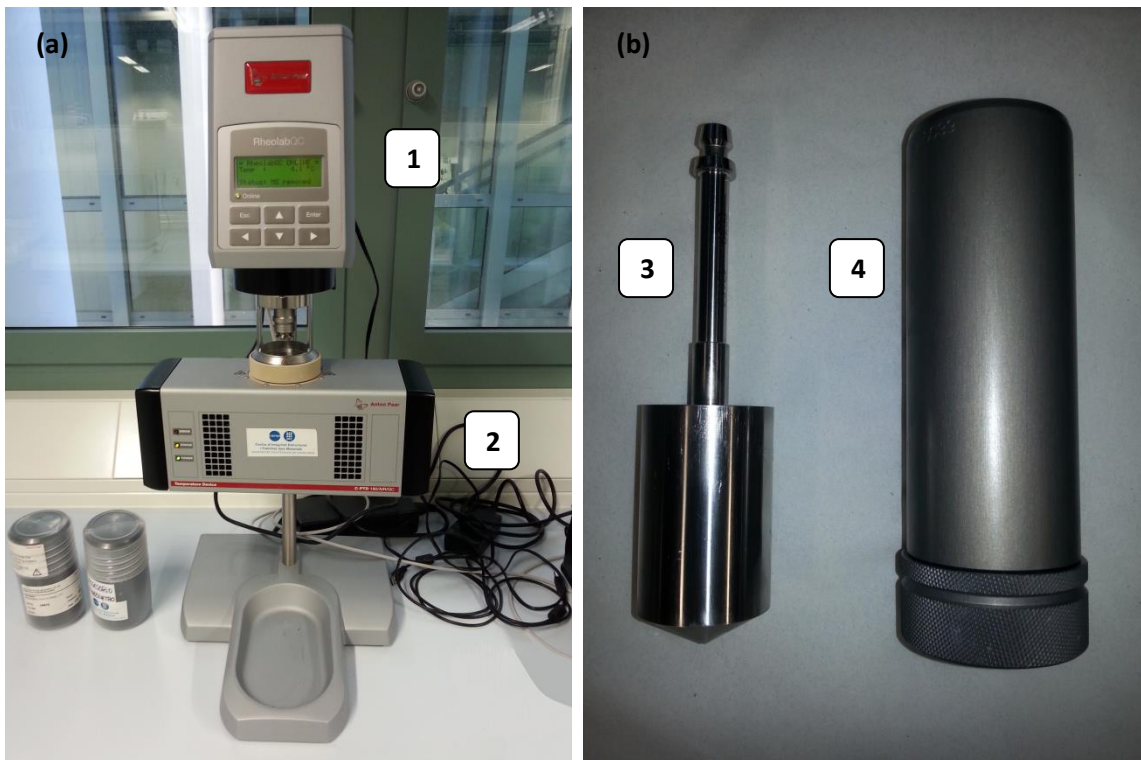
#### b) Reómetro

Para la realización del estudio reológico de las muestras se ha utilizado el reómetro rotacional *RheolabQC* de la marca *Anton Paar* (**Figura 59a**). Mediante este equipo se irán variando las condiciones del ensayo (temperatura y velocidad de cizalla) y este nos reportará valores de viscosidad dinámica, entre otros.

El reómetro utilizado es del tipo de cilindros concéntricos. Por este hecho tendrá una geometría de flujo homogénea. Además, este equipo puede trabajar en dos modos de funcionamiento: el modo CR (velocidad de deformación controlada) y el modo CS (esfuerzo de cizalla controlado). El modo CS es especialmente útil para bajas velocidades de cizalla [27].

El reómetro tiene anexo un *Peliter* denominado *C-PTD 180/AIR/QC* (**Figura 59a**), con el que se regulará la temperatura del fluido a caracterizar.

Otro de los elementos importantes del equipo es la sonda *CC39 SN12653*. La sonda (rotor) y el cilindro hueco (vaso de medición *C-C039*), donde rotará la sonda, están regulados mediante la norma ISO 3219 y la norma DIN 54453 (**Figura 59b**). Debido al movimiento relativo de la célula de medida (conjunto rotor-vaso de medición), trabajará de acuerdo al sistema *Searle*.



**Figura 59.** (a) Reómetro rotacional *RheolabQC* (1) equipado con la *Peliter C-PTD 180/AIR/QC* (2). (b) Célula de medida compuesta por la sonda *CC39 SN12653* (3) y el vaso de medición *C-C039* (4).

El sistema de medida de cilindros concéntricos presenta una serie de ventajas y desventajas que se pasarán a comentar a continuación [27]:

- Sistema que puede abarcar un intervalo de viscosidades amplio. Sin embargo, no es un sistema muy apropiado para muestras de gran viscosidad.
- Gran exactitud en la medida debido a la gran superficie de contacto con la muestra.

- El vaso de medición rodea completamente el rotor, quedando la muestra situada entre ambos. Esto permite ejercer un gran control de la temperatura.
- El volumen de llenado es relativamente alto. Esto incrementa el tiempo de enfriamiento y calentamiento de la muestra.
- La limpieza es más laboriosa que en otros sistemas.

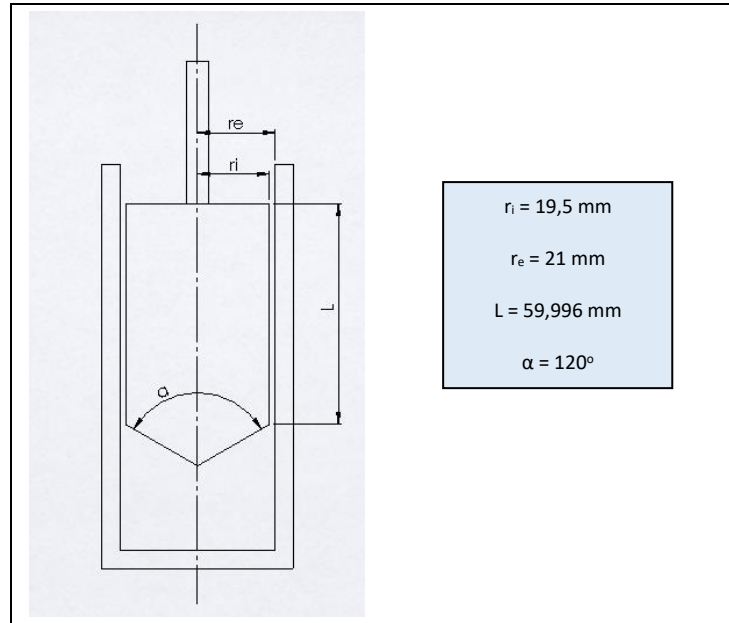
Así pues, si no se quiere caracterizar fluidos de gran viscosidad o una zona de elevada viscosidad de ellos, y el volumen de la muestra no es un problema; este sistema de medición es una buena opción.

Algunas de las características técnicas más importantes del reómetro (conjunto de la **Figura 59**) se muestran en la **Tabla 10**.

**Tabla 10.** Características técnicas del aparato de medida utilizado en la caracterización reológica de las muestras [48].

<b>Reómetro RheolabQC <sup>(6)</sup></b>	
Velocidad de rotación ( $n$ ) <sup>(1)</sup>	0,01 – 1200 rpm
Momento torsor ( $M$ )	0,25 – 75 mNm
Esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ) <sup>(2)</sup>	0,5 – $3 \cdot 10^4$ Pa
<i>Fórmula:</i> (donde el factor corrector $C_L=1,1$ <sup>(4)</sup> )	$\tau_{rep} = \frac{1 + (r_e/r_i)^2}{2000 \cdot (r_e/r_i)^2} \cdot \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot r_i^2 \cdot C_L}$
Velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) <sup>(3)</sup>	0,01 – 4000 $s^{-1}$
<i>Fórmula:</i>	$\dot{\gamma}_{rep} = \frac{\pi \cdot n}{30} \cdot \frac{1 + (r_e/r_i)^2}{(r_e/r_i)^2 - 1}$
Viscosidad dinámica ( $\eta$ ) <sup>(3)</sup>	1 – $10^9$ mPas
Resolución del ángulo interno	2 $\mu$ rad
<b>Peliter C-PTD 180/AIR/QC</b>	
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	-20 – 180 $^{\circ}C$ , 0,5 bar
<b>Célula de medida</b>	
Longitud ( $L$ ) de la sonda	59,996 mm
Ángulo del cono de la sonda ( $\alpha$ )	120 $^{\circ}$
Radio de la sonda ( $r_i$ )	19,5 mm
Radio del vaso de medición ( $r_e$ )	21 mm
Volumen aproximado de la muestra	56 ml
<b>Factores de conversión</b>	
$C_{SS}$ <sup>(5)</sup>	5,9053 Pa/mNm
<i>Aplicable a:</i>	$\tau = C_{SS} \cdot M$
$C_{SR}$ <sup>(5)</sup>	1,4157 min/s
<i>Aplicable a:</i>	$\dot{\gamma} = C_{SR} \cdot n$
<b>Nota:</b> (1) Velocidad máxima antes de la caída del momento torsor. (2) Dependiendo del sistema de medición usado. En los experimentos realizados, el valor máximo ha sido de 442,89 Pa. (3) Dependiendo del sistema de medición usado. (4) $CL = 1,1$ para líquidos newtonianos y hasta 1,2 para pseudoplásticos. Para líquidos pseudoplásticos a bajas velocidades de deformación, CL es de hasta 1,28. (5) Valores aproximados calculados bajo el supuesto de superficie plana. (6) Cuando se alcance un valor de $M$ de 75 mNm, $\tau$ de $3 \cdot 10^4$ Pa (aunque podría ser 442,89 Pa), cuando gire a una $n$ diferente de la programado, cuando se muestre un valor de $\dot{\gamma}$ diferente del programado, cuando se llegue a una $\eta$ de $1 \cdot 10^5$ mPas o, por extensión, cuando se produzca cualquier anomalía durante el transcurso del ensayo; no se considerarán válidos los valores obtenidos en el ensayo.	

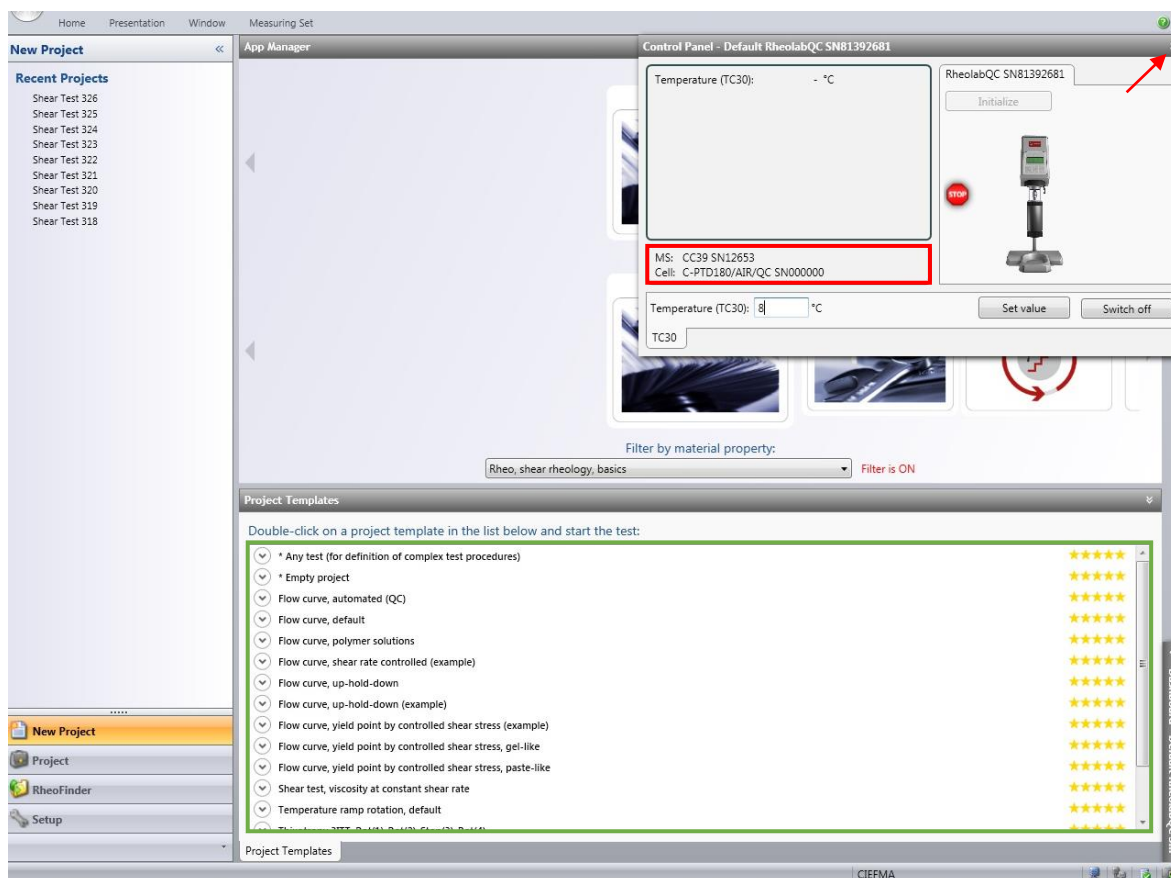
En la **Figura 60** se muestran las dimensiones de la célula de medida para ilustrar mejor las medidas mostradas en la **Tabla 10**.



**Figura 60.** Dimensiones de la célula de medida.

A continuación se detalla el proceso seguido para realizar la caracterización reológica de los fluidos:

- Se enciende la *Peliter*, el reómetro y el ordenador, preferiblemente en este orden.
- Esperar a que el ordenador inicialice el sistema y pulsar *Enter* en el reómetro.
- Seguidamente, llenar el vaso de medida con el fluido a analizar hasta la marca interior.
- Introducir la sonda en el vaso de medida.
- Colocar la célula de medida en el reómetro.
- Doble clic en el software *RheoCompass*.
- Una vez dentro del programa (**Figura 61**), el primer paso es cerciorarse de que el reómetro está detectando la *Peliter* y la sonda. Para ello, se deberá clicar en la pestaña del panel de control (flecha roja) y se observará que se muestran por pantalla estos dos elementos (recuadro rojo).
- Dentro de la misma pestaña se introduce la temperatura que se desea y se clicca en *Set value*. El propio software irá reportando valores de temperatura. Cuando se alcance la temperatura esperada, se recomienda esperar al menos 2 min más, con el fin de que la temperatura del fluido a analizar se asemeje a la mostrada por la máquina.
- A continuación, se deberá hacer doble clic en alguno de los modelos de ensayo mostrados en el recuadro verde de la **Figura 61**. Para este trabajo se ha seleccionado *Shear test*, *viscosity at constant shear rate* para el Método 1, *Flow curve, default* para el 2 y *Temperature ramp rotation, default* para el 3.



**Figura 61.** Aspecto general del software *RheoCompass*.

- Habrá aparecido una nueva ventana. Para configurar los parámetros del ensayo, seleccionar **Measurement (Figura 62)**.
- Una vez realizado esto, en **Start** se nombra el ensayo y se ejecuta.



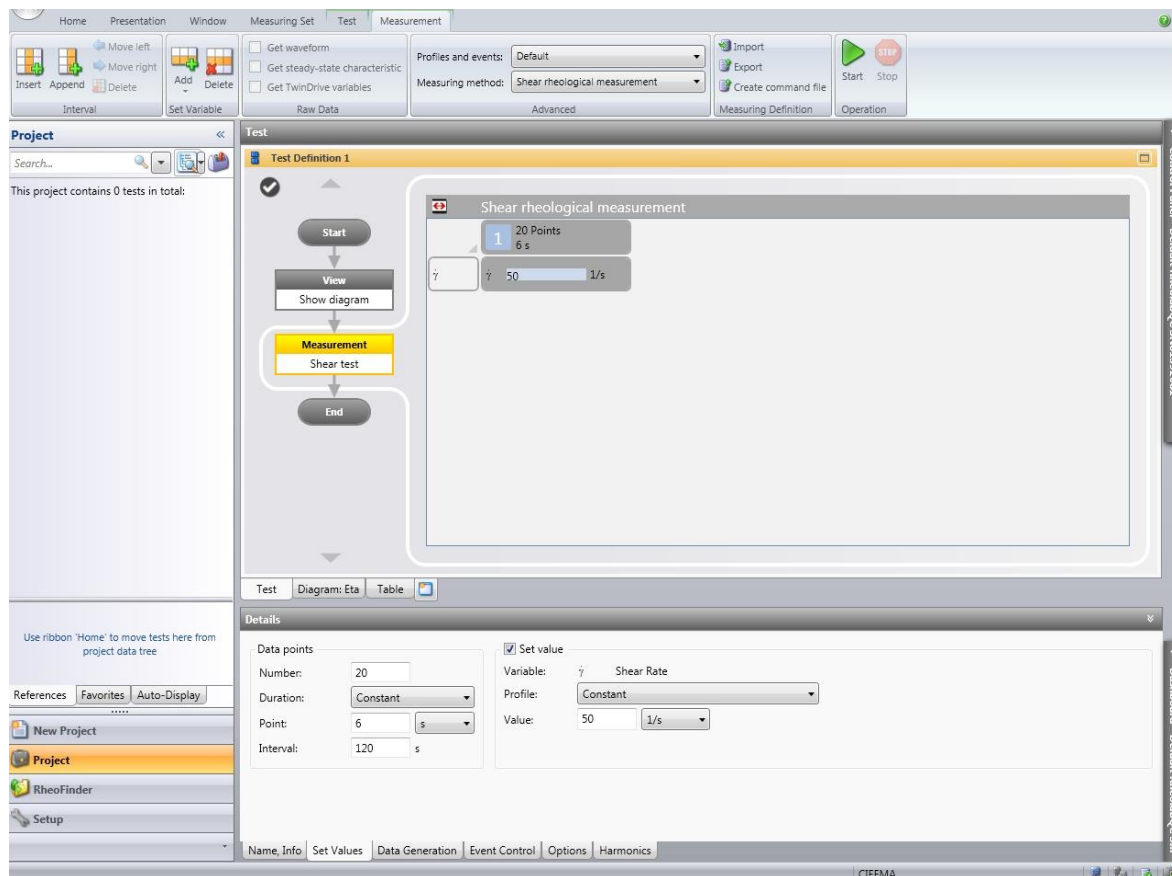


Figura 62. Parámetros configurados para el Método 1.

- Para guardar los resultados obtenidos, se deberá resaltar algún valor de la tabla, clicando en la misma. Seguidamente, ir a **Home > Export** y guardar el archivo csv. Esta extensión es reconocible en Excel.
- Finalizados los ensayos, se realizará una limpieza minuciosa de la célula de medida y se apagará el equipo.

## 3.8. Ensayos mecánicos

### 3.8.1. Microdureza Vickers

Se ha caracterizado la dureza de las probetas ZrO<sub>2</sub> 45-P30, ZrO<sub>2</sub> 45-P25 y ZrO<sub>2</sub> 45-P20 mediante el desarrollo del ensayo de microdureza Vickers.

Los ensayos de dureza Vickers y, por extensión, los ensayos de microdureza Vickers quedan definidos por la norma UNE-EN ISO 6507-1:2006 y, las características técnicas de la máquina, por la norma UNE-EN ISO 6507-2:2007 (ASTM E 92-82).

El ensayo Vickers permite determinar la dureza de un material a partir de la huella producida sobre la superficie del material en estudio, utilizando un penetrador de pirámide de base cuadrada con ángulo entre caras de  $136^\circ$  (Figura 63).

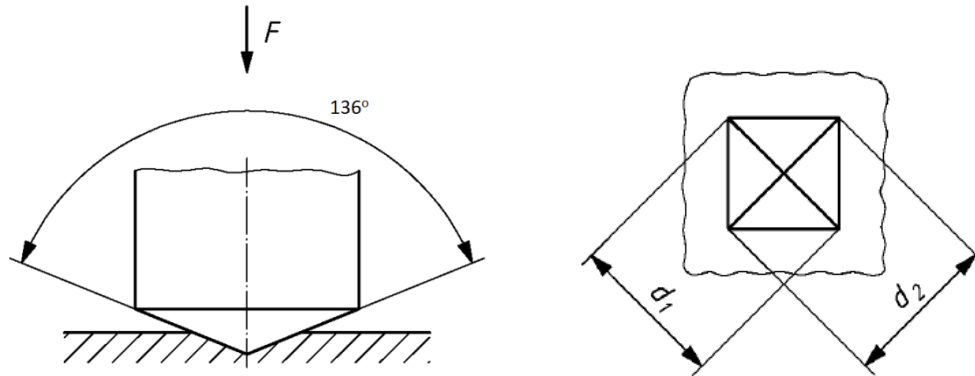


Figura 63. Principio del ensayo (Adaptado de [52]).

Para determinar su valor se hará mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (26)$$

donde,  $P$  es la carga aplicada en kg y  $d$  es la media aritmética de las dos diagonales de la huella en mm.

Se calculará la dureza de las muestras gracias a la **ecuación ( 26 )**, ecuación simplificada para el cálculo de la dureza Vickers (HV). Tanto la carga aplicada como la determinación de las diagonales serán comentadas un poco más adelante.

Las aplicaciones más comunes de los ensayos de microdureza Vickers son la determinación de la dureza de superficies con acabados superficiales de decimas de milímetro de espesor, en áreas muy pequeñas y en superficies acabadas. Esto es debido a la poca capacidad de penetración y a que las huellas que realiza son pequeñas.

En cualquier caso, para poder medir la dureza de un material es imprescindible que su superficie esté en perfecto estado (acabado especular). La cara deberá ser plano/paralela y libre de impurezas para garantizar que la dureza que se está midiendo es la del material de la muestra. Asimismo, durante la aplicación de la carga se deben evitarse golpes o vibraciones que alterarían la realización del ensayo.

El espesor de la probeta o de la capa superficial ensayada será como mínimo 1,5 veces la diagonal de la huella producida. Para materiales cerámicos, la distancia mínima entre centros de huellas adyacentes será 7 veces la profundidad de la huella efectuada. Esto también se deberá aplicar para la distancia entre el centro de la huella al límite de la pieza.

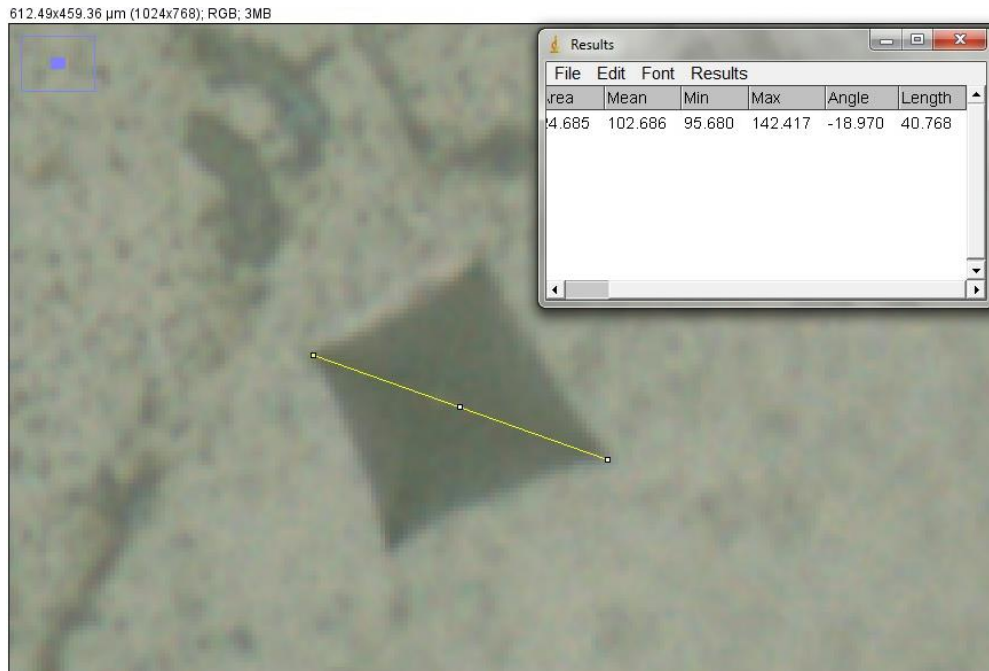
El equipo utilizado es el durómetro *Karl Frank*, modelo 532 (**Figura 64**). Por medio de él, se han realizado 4-5 microindentaciones por muestra, aplicando una carga de 1 kg (HV 1) durante 15 s por microindentación. El durómetro consta de un sistema óptico que permite centrar la zona de la superficie a ensayar.



**Figura 64.** Durómetro *Karl Frank*, modelo 532, utilizado en los ensayos de dureza HV1.

Las micrografías de las huellas se han realizado con el microscopio óptico confocal. Por otro lado, para medir las diagonales de las huellas se ha preferido optar por el programa *ImageJ*. Se calibrará, recortará y escalará la imagen, tal y como se ha comentado en el **Apartado 3.7.1**.

Una vez realizado esto, se clicará en el icono *straight* y se trazará un segmento entre los dos vértices opuestos de la huella. Seguidamente, se medirá la longitud del segmento en **Analyze > Measure** y se mirará el valor de la longitud obtenida en *length* (**Figura 65**).



**Figura 65.** Realización de la medida de una de las dos diagonales producidas por un penetrador Vickers mediante el programa *ImageJ*.

De esta forma se habrá realizado la primera medida. Para obtener la longitud de los otros dos vértices opuestos, solo se tendrá que volver a trazar un nuevo segmento y medirlo como se ha comentado en el párrafo anterior. De estos dos valores obtenidos se hará la media y este será el valor  $d$  en la **ecuación (26)**.

### 3.8.2. Fuerza de impresión

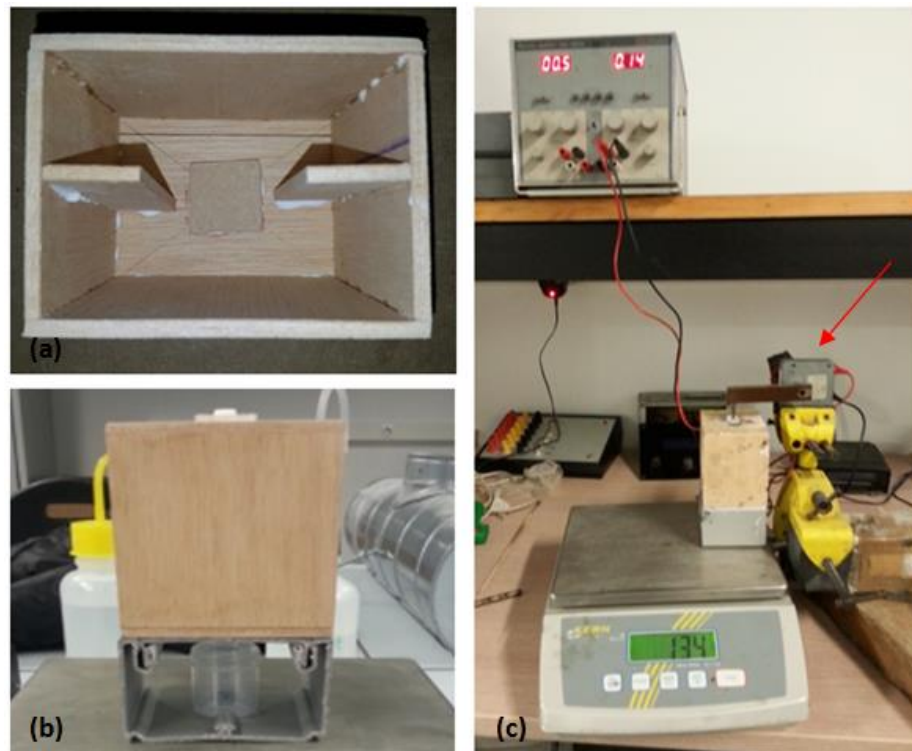
El montaje utilizado para medir la fuerza de extrusión se puede ver en la **Figura 66c**. La fuente de alimentación está conectada a un pequeño motor eléctrico paso a paso (ver flecha roja). A su vez, a la salida del motor se ha unido solidariamente un pequeño listón de madera que será el encargado de aplicar la fuerza a un tornillo. Este empujará el émbolo de la jeringuilla haciendo extruir la pasta por la boquilla; cayendo en un bote preparado para tal efecto (**Figura 66b**).

El conjunto mostrado en la **Figura 66b** se colocará encima de una báscula que, previamente tarada, medirá la fuerza que se aplicará en el conjunto a través de la fuerza aplicada en el tornillo.

Por otro lado, variando la tensión en la fuente de alimentación, se variará la velocidad de giro del motor. Contra más tensión se aplique, más rápido girará el motor y más fuerza se transmitirá al tornillo. Obviamente, el giro del motor se detendrá al colisionar el listón con el tornillo. Por tanto, para poder realizar el ensayo correctamente, se debe aproximar lentamente el listón al tornillo. Así se evita que se produzca un impacto que podría provocar que se extruyese material y que distorsionaría la realización de la medida.

Este método presenta la ventaja de que no se aplica la carga manualmente y esta se puede mantener constante. Con esto se facilita la lectura, ya que la carga está controlada y se observa si empieza a fluir el material a través de la boquilla o no. Asimismo, se puede controlar la fuerza aplicada con una precisión de gramos, a diferencia de si la carga se acciona manualmente que, aunque se haga con el máximo cuidado posible, se tienen variaciones de  $\pm 20$  g.

Por último, comentar que se ha pretendido que la caja de madera tuviese un peso reducido y que su estructura fuese sólida. Por esta razón y para garantizar que la madera no flexe a la hora de realizar el agujero o al aplicar la carga, se han colocado dos listones interiores. Por otro lado, se ha optado por aumentar el grosor de la madera en la zona central, donde se realizará el agujero, para garantizar una mejor sujeción de la jeringuilla (**Figura 66a y b**).



**Figura 66.** (a) Interior de la caja de madera donde, posteriormente, se agujereará por la parte central para garantizar que la jeringuilla quede sujeta y perpendicular a la base del conjunto (b). (b) Conjunto encargado de alojar la jeringuilla, transmitir la fuerza aplicada a la báscula y dispuesto de un espacio necesario para poder cortar el material extruido y para observar cuando este empieza a extruirse. (c) Montaje para medir la fuerza de extrusión de las pastas cerámicas.

## 4. Resultados y Discusiones

En este apartado se mostrarán los resultados y discusiones obtenidas de los métodos y equipos presentados en la sección anterior. Asimismo, en el **Apartado 4.2.4** se caracterizará, desde un punto de vista cualitativo, la consistencia de las pastas cerámicas base circona en función del tiempo.

### 4.1. Técnicas de conformado

#### 4.1.1. Elaboración de la pasta cerámica base circona

Tal y como se ha comprobado experimentalmente, y según autores como *Feilden et al.* [23] colaboran, una vez elaborado el hidrogel (**Figura 67**), se deberá almacenar en la nevera para que se evaporen las burbujas producidas por la fuerza centrípeta del proceso de agitación. La finalidad de esta labor es la de reducir la porosidad de las pastas cerámicas, repercutiendo positivamente en la impresión y posterior sinterizado.

A continuación, se detallarán una serie de conclusiones y observaciones secundarias del proceso de elaboración de las pastas cerámicas base circona:

- Tras la primera agitación en el Mixer, las muestras P20, P25 y P30 presentan una buena homogeneidad (hidrogel transparente), siendo mejor la muestra P20.
- Después de la segunda agitación, la muestra P30 exhibe una buena uniformidad, siendo la mejor de las tres. La muestra P25 es aceptable, aunque ya se observa alguna burbuja y es más opaca. Finalmente, la muestra P20 es la que peor homogeneidad muestra, revelando un gran número de burbujas y un aspecto opaco (ver **Figura 67**).



**Figura 67.** De izquierda a derecha, estado de las muestras P30, P25 y P20 finalizado su proceso de elaboración.

- Con la metodología seguida se extrae la conclusión de que cuanto mayor es el porcentaje de agua en la mezcla, peor será el resultado final y viceversa. Dicho de otra manera, el hidrogel

formado quedará más o menos transparente dependiendo de la proporción de Pluronic® F-127. Probablemente, una posible solución a este problema sería actuar de una manera similar como en la adición de circona.

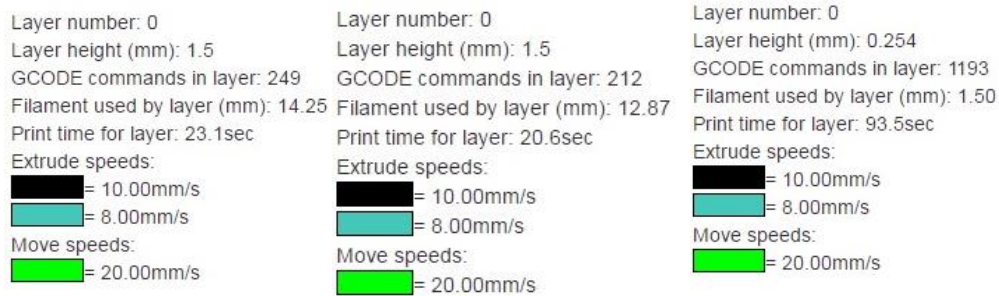
- Las muestras de  $ZrO_2$  presentan una buena homogeneidad, tanto en las primeras iteraciones de su elaboración, como al final del proceso de elaboración de la pasta.
- Contra más revoluciones, tiempo y masa a agitar, más se calienta la mezcla. De igual modo sucede con el porcentaje de Pluronic® F-127, debido al comportamiento dilatante que presenta este material.
- Se ha observado una disminución de máximo un gramo entre la primera pesada y la segunda de las muestras P20, P25 y P30. Podría ser debido a la formación de burbujas. Se descarta la evaporación de una pequeña cantidad de la muestra en el proceso de agitación o que se haya quedado algo de material en la tapa.
- A mayor porcentaje de Pluronic® F-127 o  $ZrO_2$ , más viscosa es la muestra.
- Se ha observado que las muestras de  $ZrO_2$ , en especial las de procedencia P20, acaban precipitando al cabo de los días. Estas muestras pueden ser recuperadas volviéndolas a agitar en el *SpeedMixer*.

#### **4.1.2. Impresión 3D**

- La impresión se realiza a temperatura ambiente  $\Rightarrow$  La pasta tiene que estar en condiciones óptimas en el momento de impresión.
- Se debe homogeneizar la pasta antes de introducirse en la jeringuilla, para evitar problemas de decantación, garantizando una viscosidad homogénea y evitando zonas con mayores concentraciones de agua.
- La muestra  $ZrO_2$  45-P30 presentaba grumos durante la impresión y una vez finalizada. Tal vez, una concentración de  $ZrO_2$  del 45 % en peso es excesiva. Estos grumos podrían incrementar la porosidad del material, tras realizar el proceso de sinterización. En cualquier caso, las muestras con origen P25 son las que presentaban mejor aspecto durante la impresión.
- A igual pieza a fabricar, una boquilla pequeña tardará mucho más tiempo (mayor número de capas y más trayectorias en la misma capa) que una boquilla con diámetro mayor. Una estimación aproximada es que una boquilla con la mitad de diámetro que otra, tardará 4 veces más en realizar la impresión. Un ejemplo extremo y que sirve de introducción del próximo punto es el siguiente: *geometría: cilindro de 2 cm de diámetro y 1 cm de altura, fill density: 100 % y fill pattern: concentric* con:
  - Boquilla 0,25 mm  $\Rightarrow$  Tiempo de impresión: aproximadamente 100 min.
  - Boquilla de 1,5 mm  $\Rightarrow$  Tiempo de impresión: aproximadamente 4 min.



Es decir, el diámetro de la boquilla tiene que ser acorde al tamaño de la pieza a imprimir. Evidentemente, con una boquilla más fina, a igual *fill density*, se podrán obtener mejores acabados. Por la cual cosa, el tiempo de impresión, el tamaño de la pieza y el diámetro de la boquilla de impresión son parámetros que están relacionados entre sí y que se deben tener en cuenta si se quiere realizar una productiva impresión.



**Figura 68.** De izquierda a derecha, parámetros de impresión de la pieza A, B y C mostrados con el programa *Gcode Analyzer*.

- Boquillas con diámetros especialmente pequeños ( $\leq 0,25$  mm) pueden causar problemas serios en el proceso de impresión, agravados por un tiempo de impresión prolongado, una pasta con una viscosidad elevada y un contenido elevado en cerámica. Se pueden producir interrupciones en el flujo y, en el peor de los casos, la obstrucción de la boquilla. La causa de este problema es el incremento de temperatura que se produce en la pasta cerámica por el esfuerzo de cizalla. Una posible solución a este problema sería realizar la impresión en un ambiente con humedad controlada. En cualquier caso, se recomienda no usar boquillas con diámetros pequeños para la impresión de pastas cerámicas, ya que la viscosidad del fluido no está controlada por el incremento de temperatura que se produce, y por los problemas anteriormente mencionados.
- Las interrupciones del flujo de impresión pueden ser debidas a 3 causas:
  - **Un llenado parcial de la jeringuilla.** El llenado perfecto de la jeringuilla, en especial en fluidos con cierta viscosidad, es un proceso muy difícil de conseguir, aunque se llene con una manga pastelera. Contra más viscoso es el fluido que se va a imprimir, más difícil es garantizar que se produzca un llenado completo de la jeringuilla. No obstante esto, si se realiza lentamente, se pueden realizar llenados muy buenos, ocasionando este problema, tan solo problemas puntuales y no muy frecuentes, como alguna pequeña burbuja o una ligera interrupción en el flujo.
  - **No continuidad en el deslizamiento de la cremallera en la guía.** Este problema puede causar, en el estado en que se encontraban los elementos, ligeras interrupciones en el flujo. Se ha mitigado de manera notable este problema engrasando ambos elementos.



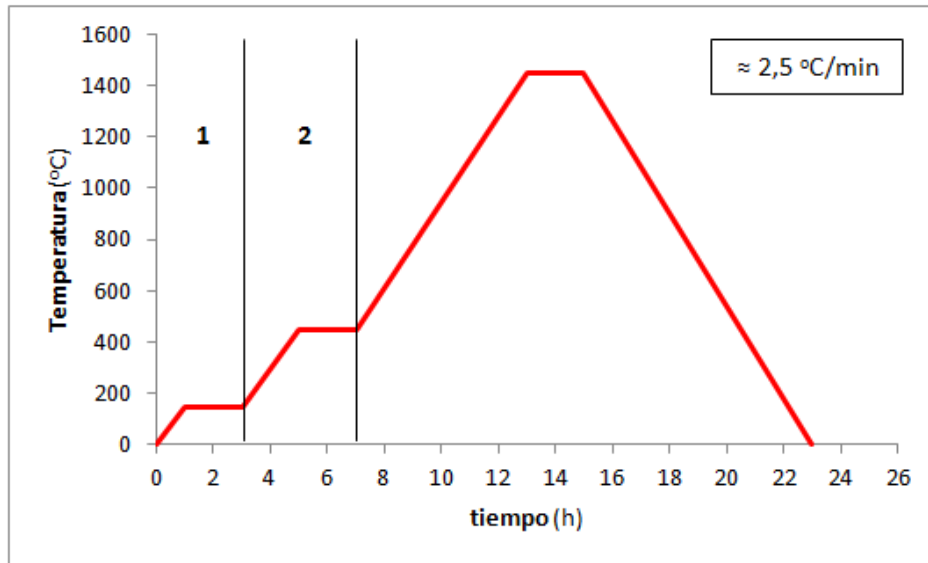
- **No engrane entre el engranaje 7 y el engranaje 8** (ver **Figura 26**). Este ha sido, sin duda, el problema que más ha afectado en la no continuidad del flujo de impresión. Al ser un problema intermitente, ha dificultado enormemente su detección. Identificado el problema, es cuestión de garantizar que ambos elementos estén en contacto. Finalmente, matizar que este problema también puede causar flujos de impresión no constantes.

Una posible solución a este problema sería el uso de un sistema de inyección con aire a presión, garantizando un flujo constante durante toda la impresión.

- Las piezas impresas con un fill density del 100 % y fill pattern concentric, aunque es una configuración que se ha adaptado bien a la forma del modelo a imprimir, ha causado la acumulación de material en la parte central de la pieza; provocado ciertos arrastres de material. Esto ha sido solucionado con un fill pattern del 70 %.
- Las muestras P20 a temperatura ambiente están líquidas y las partículas de  $ZrO_2$  han precipitado. Por la cual cosa, se tienen que agitar las muestras en el *Mixer*, al mismo tiempo que aumenta su viscosidad producto del incremento de temperatura producido en el proceso. Se pusieron las muestras a 3500 rpm durante 5 min. Si aún se considera que su viscosidad no es lo suficientemente elevada, se aplicará un baño maría a las muestras. En cualquier caso, durante el proceso de impresión se secarán las muestras con aire caliente, ya que sino perderían su consistencia. Finalizado este proceso, se meterán las muestras en un horno a una temperatura de 90 °C para garantizar que las muestras no pierden su consistencia en el tiempo que transcurre desde su impresión hasta que se introduzcan a sinterizar en el horno (Nabertherm).
- Se ha observado que la base inferior de las muestras tiene una mayor superficie que la base superior. Esto es debido al peso de las capas superiores que han de soportar las inferiores. Este proceso se manifiesta durante la impresión y se va haciendo más patente conforme va transcurriendo el tiempo, hasta que se estabiliza. La solución a este problema sería aplicar a las muestras recién impresas un proceso de liofilización.
- El despegado de las muestras del papel absorbente es un problema a tratar.

#### 4.1.3. Sinterizado

- Tras el TT de sinterización, las muestras presentan un buen aspecto exterior. No obstante esto, en el interior la mayoría han quedado huecas. Así pues, el tratamiento térmico realizado es incompatible. La evaporación del Pluronic® F-127 parece ser el aspecto más crítico de la operación. Es por esta razón, que se propone un nuevo tratamiento para futuros trabajos (ver **Figura 69**).



**Figura 69.** Tratamiento térmico de sinterización alternativo a aplicar en las pastas cerámicas base circona.

- A diferencia del gráfico de la **Figura 49** se propone hacer un doble escalonamiento, tal y como se puede ver en la **Figura 69**. Con esto se diferenciará y prolongará el tiempo de evaporación del agua (tramo 1) y la del Pluronic® F-127 y los componentes E/S de la circona (tramo 2). De este modo, se pretende que el tratamiento sea más controlado y progresivo, con la finalidad de que las piezas queden macizas (no huecas) y de reducir su porosidad.
- A pesar de lo comentado en el punto anterior, las muestras que han conservado relativamente bien su estructura, presentaban al tacto una cierta resistencia y dureza para ser manipuladas. Con lo que hace ser optimista de cara a futuros trabajos en esta línea.
- Las muestras de mayor porcentaje en  $ZrO_2$  conservan mejor su estructura que las otras.
- La muestra de fill density del 70 % presenta un buen aspecto exterior.
- Las muestras delgadas han conservado su forma.
- Por último, el fenómeno de la pérdida de volumen tras el TT de sinterización (ver **Figura 50**), debería ser estudiado en futuros trabajos.

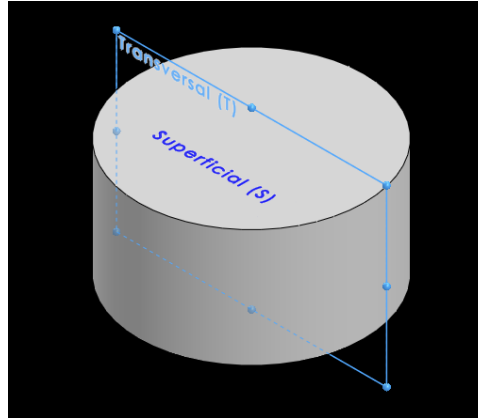
## 4.2. Caracterización de las muestras

Aunque el método explicado en el **Apartado 3.5.2** resultó dar buenos resultados, es imprescindible mejorar el proceso de limpieza de las muestras, con el fin de no confundir la suciedad con la porosidad del material; garantizando su correcto análisis.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la porosidad y densidad de las muestras sinterizadas y la caracterización reológica y consistencia de las pastas cerámicas.

#### 4.2.1. Porosidad

Las muestras ZrO<sub>2</sub> 45-P20, ZrO<sub>2</sub> 45-P25 y ZrO<sub>2</sub> 45-P30 han sido sometidas a un desbaste/pulido en los planos que se muestran en la **Figura 70**.



**Figura 70.** Plano superficial (S) y transversal (T) de la muestra.

De ahora en adelante, se mencionará el plano superficial como (S) y el transversal como (T). Esto será aplicable en la determinación de la porosidad y dureza de las muestras.

Concretamente, se ha caracterizado la porosidad tomando 5 instantáneas superficiales y transversales de cada muestra.

Las micrografías realizadas, así como la porosidad de cada imagen y muestra, se pueden ver en la **Tabla 11** y **Tabla 12**.





Tabla 11. Porosidad superficial de las muestras visualizada con ImageJ.

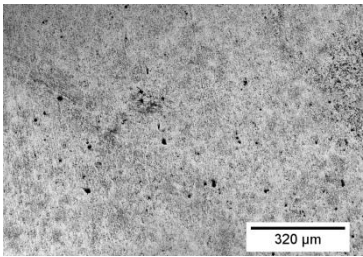
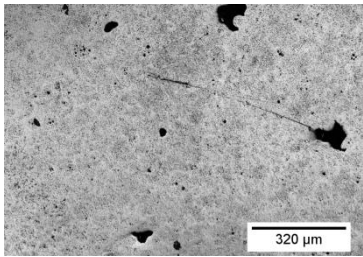
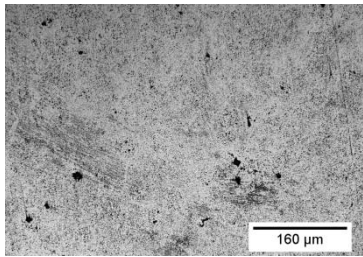
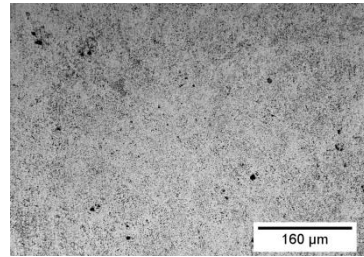
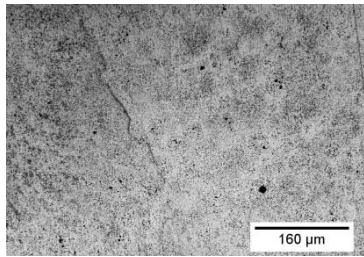
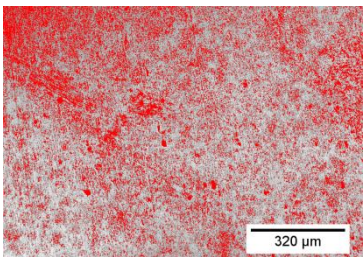
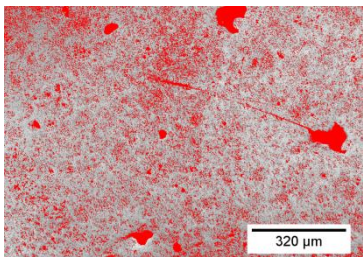
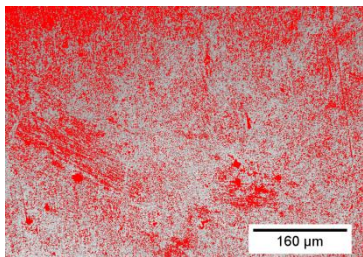
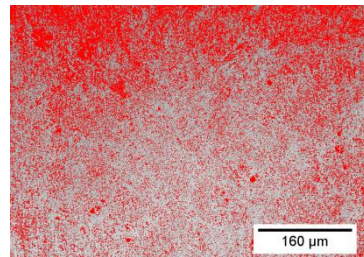
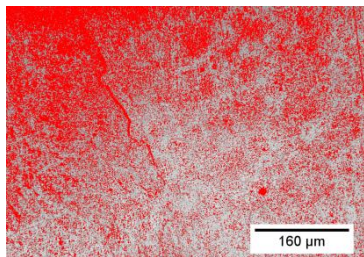
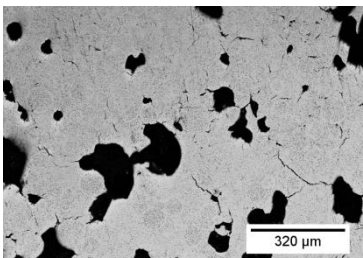
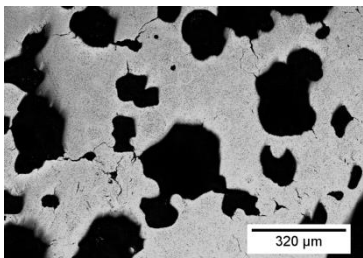
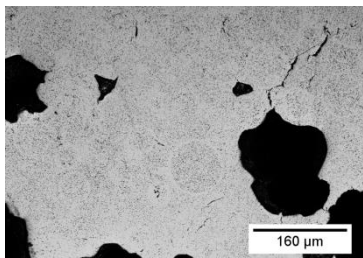
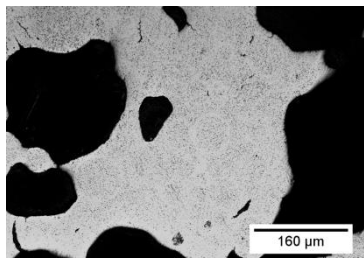
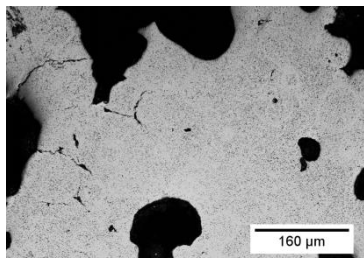
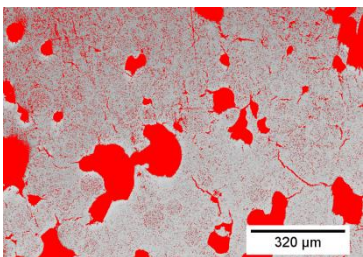
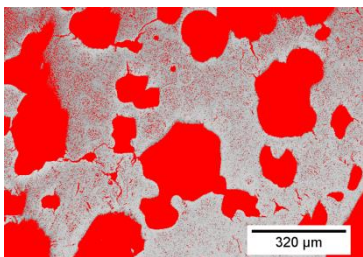
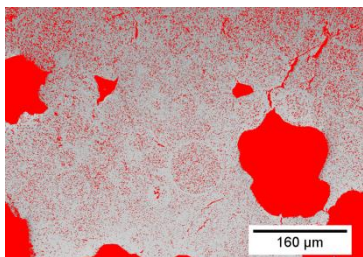
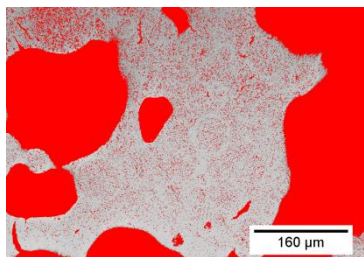
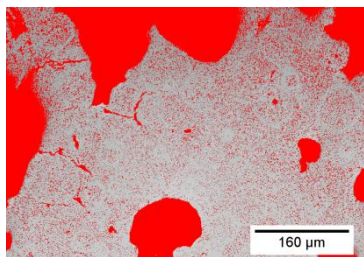
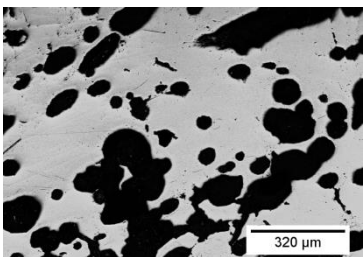
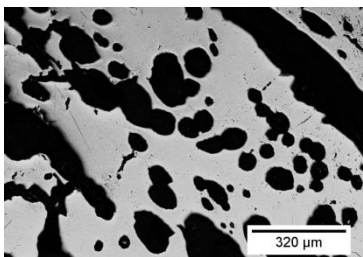
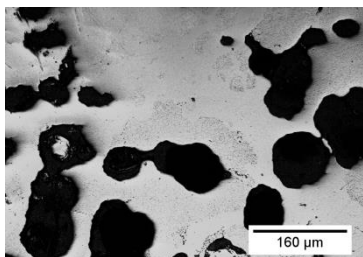
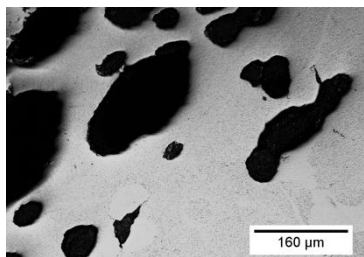
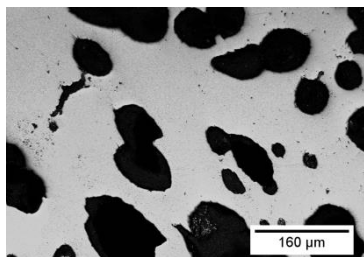
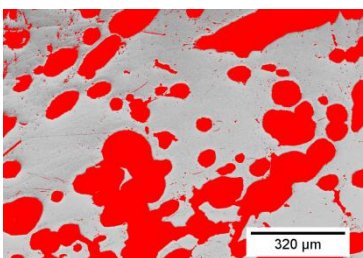
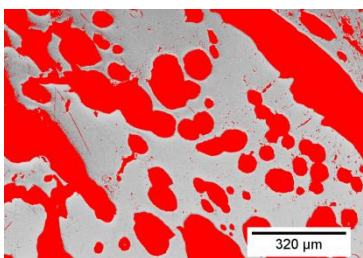
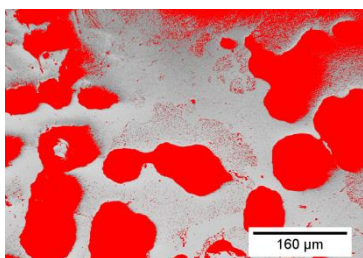
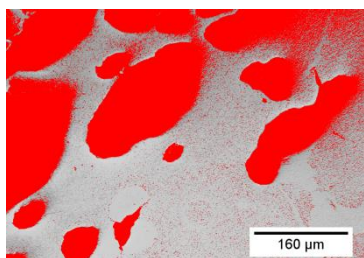
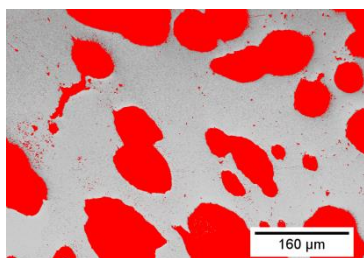
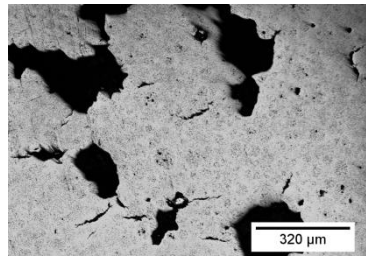
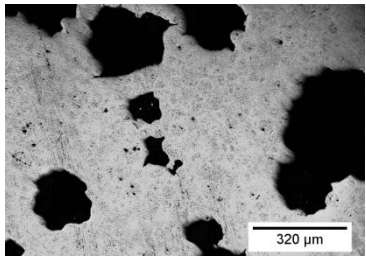
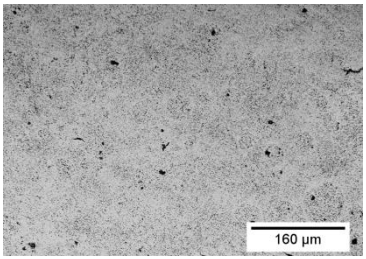
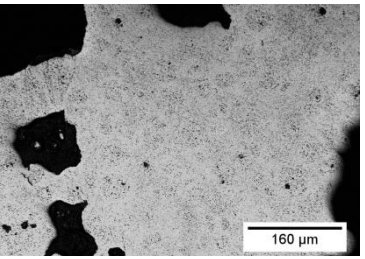
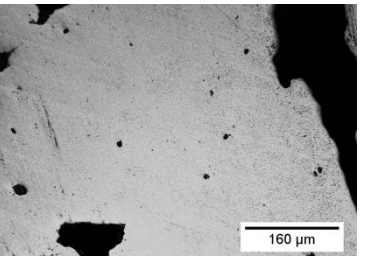
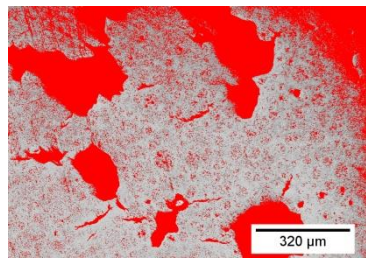
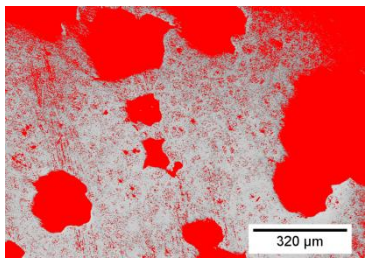
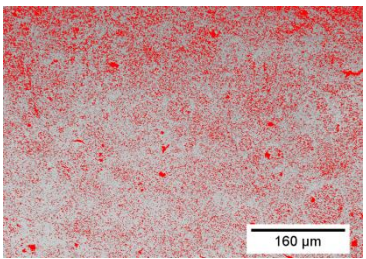
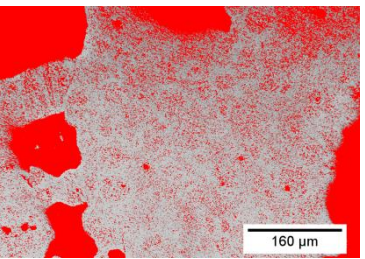
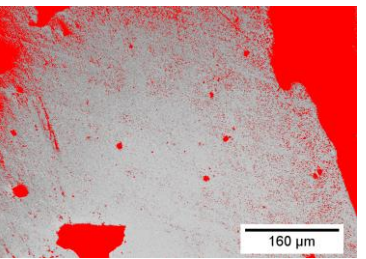
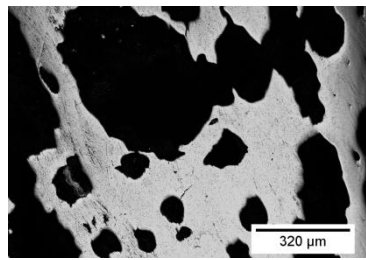
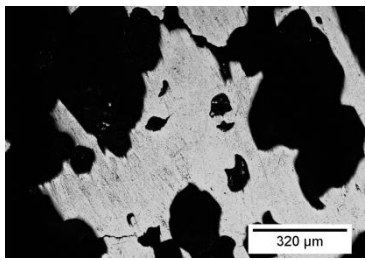
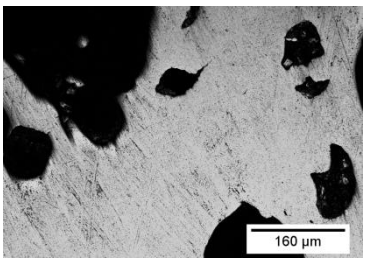
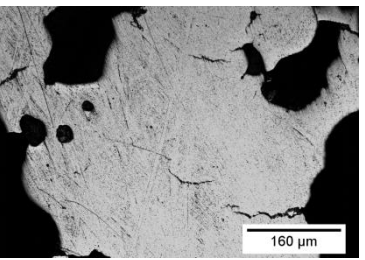
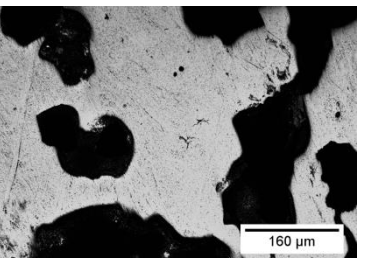
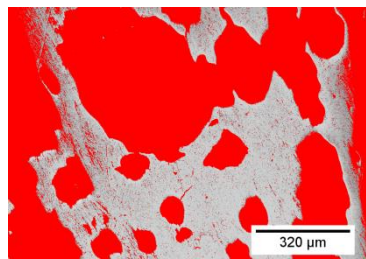
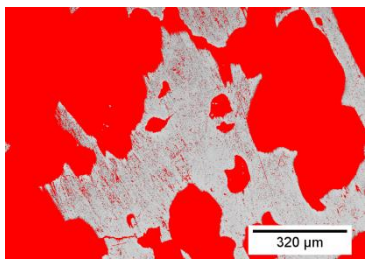
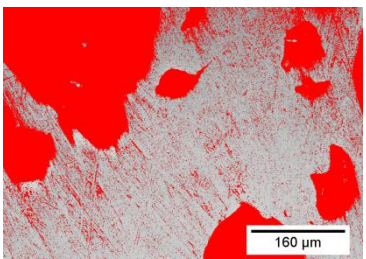
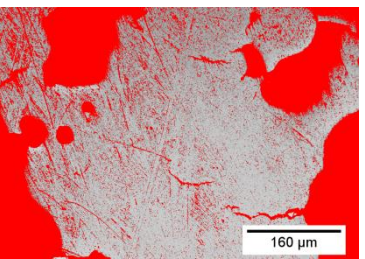
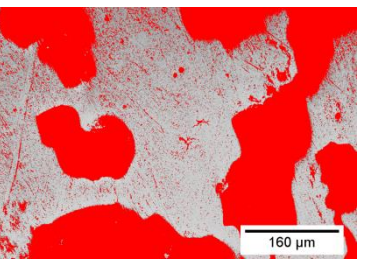
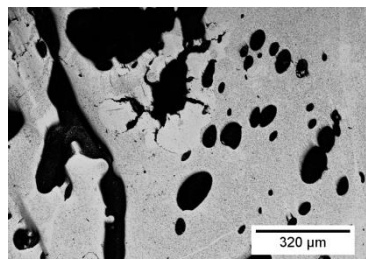
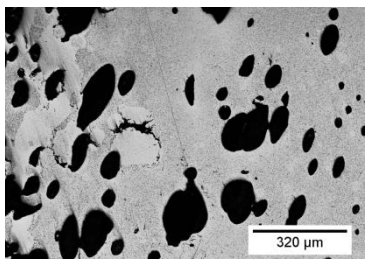
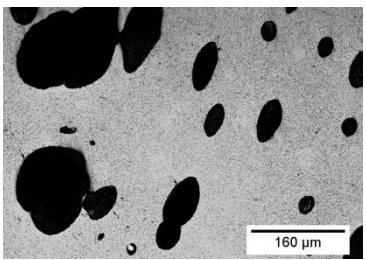
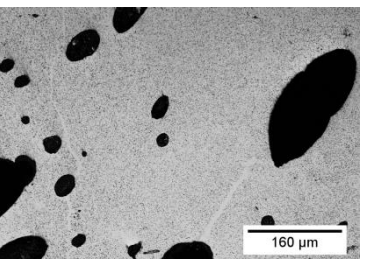
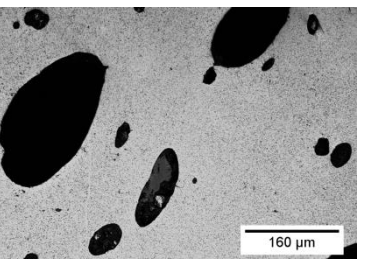
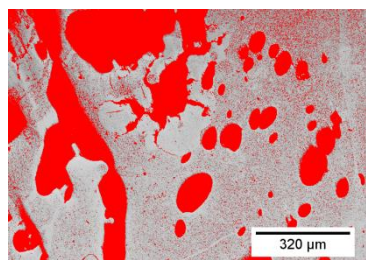
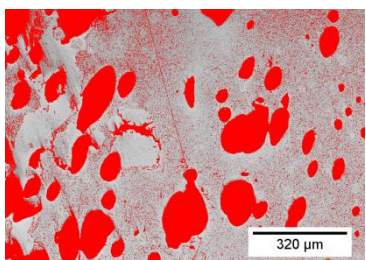
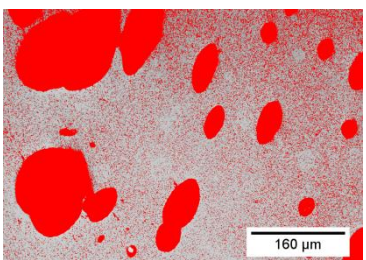
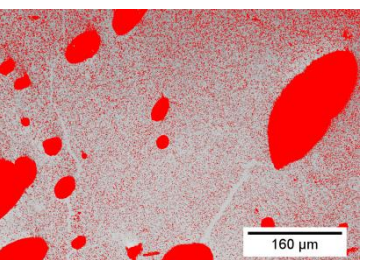
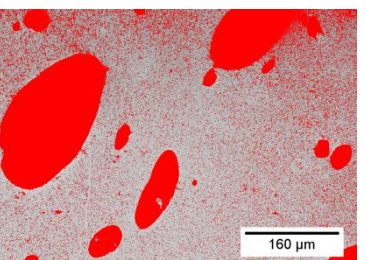
Muestra	Micrografía 1	Micrografía 2	Micrografía 3	Micrografía 4	Micrografía 5	Porosidad superficial (%)
ZrO2 45-P20 (S)						<div>Micrografía 1: 25</div> <div>Micrografía 2: 19</div> <div>Micrografía 3: 31</div> <div>Micrografía 4: 31</div> <div>Micrografía 5: 36</div> <div>Media: 28 ± 7</div>
						
ZrO2 45-P25 (S)						<div>Micrografía 1: 22</div> <div>Micrografía 2: 43</div> <div>Micrografía 3: 25</div> <div>Micrografía 4: 48</div> <div>Micrografía 5: 31</div> <div>Media: 34 ± 11</div>
						
ZrO2 45-P30 (S)						<div>Micrografía 1: 40</div> <div>Micrografía 2: 47</div> <div>Micrografía 3: 44</div> <div>Micrografía 4: 44</div> <div>Micrografía 5: 37</div> <div>Media: 42 ± 4</div>
						



Tabla 12. Porosidad transversal de las muestras visualizada con *ImageJ*.

Muestra	Micrografía 1	Micrografía 2	Micrografía 3	Micrografía 4	Micrografía 5	Porosidad transversal (%)
ZrO2 45-P20 (T)						<p>Micrografía 1: 35</p> <p>Micrografía 2: 43</p> <p>Micrografía 3: 18</p> <p>Micrografía 4: 33</p> <p>Micrografía 5: 22</p> <p>Media: <math>30 \pm 10</math></p>
						
ZrO2 45-P25 (T)						<p>Micrografía 1: 61</p> <p>Micrografía 2: 62</p> <p>Micrografía 3: 40</p> <p>Micrografía 4: 37</p> <p>Micrografía 5: 48</p> <p>Media: <math>50 \pm 12</math></p>
						
ZrO2 45-P30 (T)						<p>Micrografía 1: 34</p> <p>Micrografía 2: 30</p> <p>Micrografía 3: 35</p> <p>Micrografía 4: 26</p> <p>Micrografía 5: 31</p> <p>Media: <math>31 \pm 4</math></p>
						

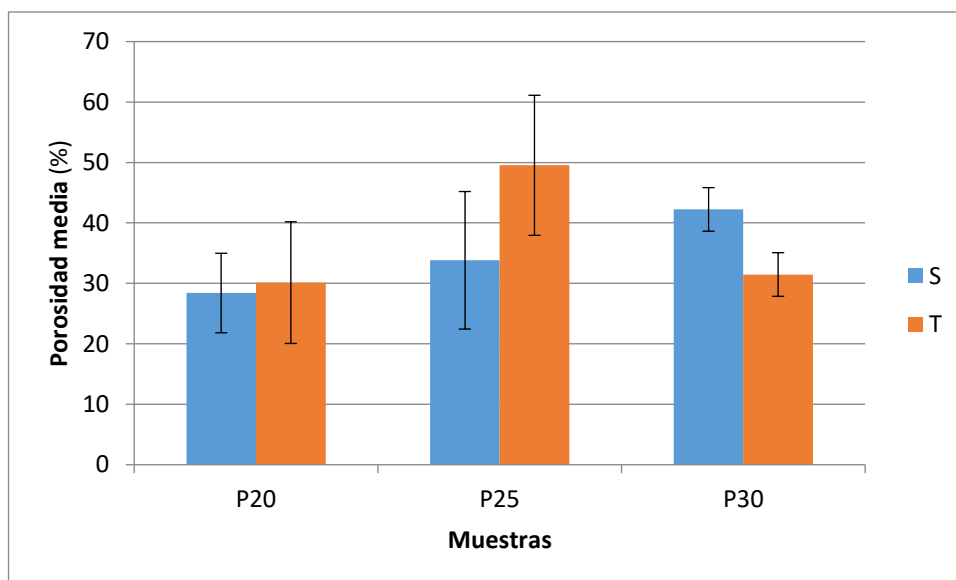


A continuación se muestra una tabla resumen de los valores obtenidos (**Tabla 13**), con la finalidad de facilitar la extracción de conclusiones.

**Tabla 13.** Resumen de la porosidad media superficial y transversal de las muestras.

Muestra	Porosidad media (%)
ZrO <sub>2</sub> 45-P20 (S)	28 ± 7
ZrO <sub>2</sub> 45-P20 (T)	30 ± 10
ZrO <sub>2</sub> 45-P25 (S)	34 ± 11
ZrO <sub>2</sub> 45-P25 (T)	50 ± 12
ZrO <sub>2</sub> 45-P30 (S)	42 ± 4
ZrO <sub>2</sub> 45-P30 (T)	31 ± 4

En la **Figura 71** se puede ver la representación gráfica de los valores mostrados en la tabla anterior.



**Figura 71.** Porosidad media superficial y transversal de las muestras ZrO<sub>2</sub> 45.

De esta sección se extraen las siguientes conclusiones:

- Las muestras presentan una porosidad elevada (28-50 %) y una destacable variabilidad ( $\pm 4-12$ ); dependiendo de la zona donde se ha realizado la micrografía. Se cree que el TT es el causante de esta porosidad residual.
- Conforme más se desbasta/pule la muestra más se incrementan el tamaño de los poros y en consecuencia la porosidad, ya que en principio no disminuyen en número. Esto se ha observado mediante inspección visual.
- Con carácter general, en las muestras estudiadas se observa que conforme aumenta el porcentaje en peso del Pluronic® F-127, aumenta la porosidad, a excepción de la muestra

ZrO<sub>2</sub> 45-P30 (T). Esto podría ser debido al segundo punto comentado. Por tanto, el Pluronic® F-127 influye negativamente en la porosidad, al menos en las muestras estudiadas.

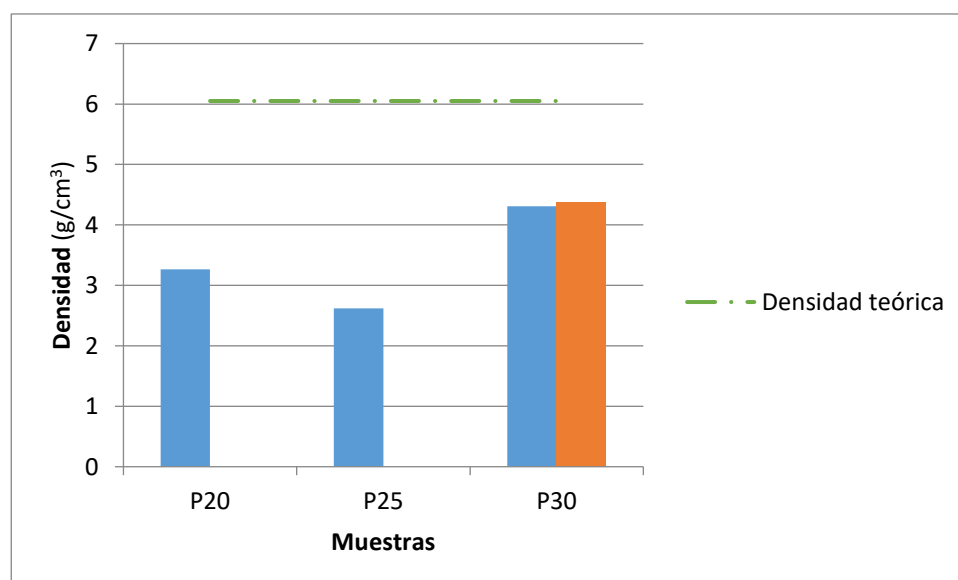
- También, en líneas generales se observa que la porosidad superficial es menor que la transversal. La causa podría ser el segundo punto comentado, que también justificaría porque la muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P30 (T) tiene una menor porosidad que la muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P30 (S).
- En cualquier caso, la muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P20 (la de menor porcentaje en peso de Pluronic® F-127) es la que presenta una menor porosidad, tanto superficial como transversal.

#### 4.2.2. Densidad

La **Tabla 14** y la **Figura 72** presentan las densidades obtenidas por el método de Arquímedes. Finalmente, se han comparado con la densidad teórica proporcionada por el fabricante de 6,05 g/cm<sup>3</sup> (ver **Tabla 5**).

**Tabla 14.** Densidad y densidad relativa de las muestras mediante el método de Arquímedes.

Muestra	Peso en seco (g)	Peso en agua (g)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)
ZrO <sub>2</sub> 45-P20	2,28556	1,58598	3,267	54
ZrO <sub>2</sub> 45-P25	1,90981	1,18080	2,620	43
ZrO <sub>2</sub> 45-P30	1,84376	1,41563	4,307	71
ZrO <sub>2</sub> 45-P30	1,80389	1,39160	4,375	72



**Figura 72.** Densidades de las muestras comparadas con la densidad teórica de la circonia.



A continuación se comentan las conclusiones extraídas de esta sección:

- Gran variabilidad entre los valores de densidad obtenidos de las diferentes muestras (2,6-4,4 g/cm<sup>3</sup>). La única explicación posible reside en la zona interior hueca de las probetas. En la muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P20 y ZrO<sub>2</sub> 45-P25 se cree que el agua no entra en esa zona interior. Mediante el cálculo de la densidad por el método de Arquímedes se parte de la premisa de que el volumen de fluido desalojado es igual al volumen de la probeta. Si bien esto es cierto, no lo es que el volumen de la probeta sea igual al volumen de material de circona, ya que hay una zona interior hueca con aire (sin tener en cuenta la porosidad interna). Por tanto, el método de Arquímedes no sirve para medir la densidad de materiales huecos cerrados o con porosidad interna, puesto que en este caso se estaría hallando la densidad de la probeta y no la de la circona, que es la que se está buscando. Esta sería la razón que justificaría porque se aleja tanto la densidad calculada de la densidad teórica de la circona.
- Por el contrario, en las dos muestras ZrO<sub>2</sub> 45-P30 el agua entraría en el interior de la zona hueca. En este caso, el volumen de fluido desalojado sería muy similar al volumen de material de circona, con lo que la densidad calculada se asemejaría más a la densidad teórica de la circona (6,05 g/cm<sup>3</sup>).
- Se observa una tendencia que conforme aumenta el porcentaje de Pluronic® F-127 de las muestras, también lo hace la densidad.

#### 4.2.3. Reología

Las muestras con las que se ha trabajado y los porcentajes en peso de los materiales constituyentes, son mostrados en la **Tabla 15**.

**Tabla 15.** Porcentajes en peso de las muestras con las que se ha trabajado para realizar la caracterización reológica.

Muestra	% peso ZrO <sub>2</sub>	% peso Pluronic® F-127	% peso H <sub>2</sub> O
P30	-	30	70
P25	-	25	75
P20	-	20	80
ZrO <sub>2</sub> 37-P30	37	18,9	44,1
ZrO <sub>2</sub> 37-P25	37	15,75	47,25
ZrO <sub>2</sub> 37-P20	37	12,6	50,4

##### a) Método 1: velocidad de deformación y temperatura constantes

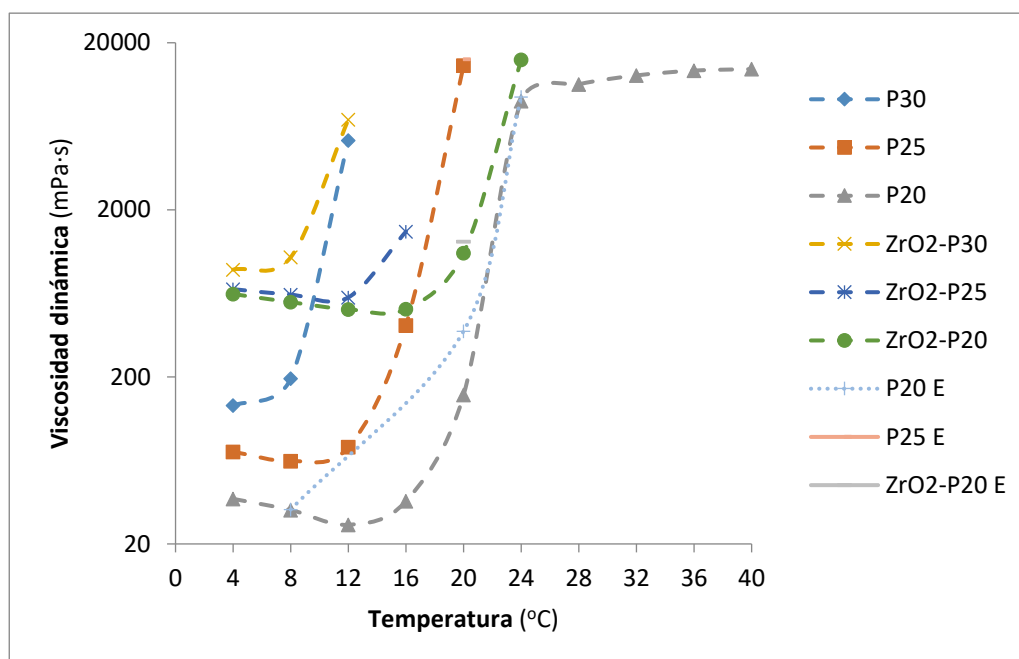
En la **Tabla 16** se muestran las características de este método. Por tanto, en esta sección cualquier ensayo realizado y su correspondiente representación gráfica, estarán sujetos a él.

**Tabla 16.** Características de los ensayos realizados con la metodología 1.

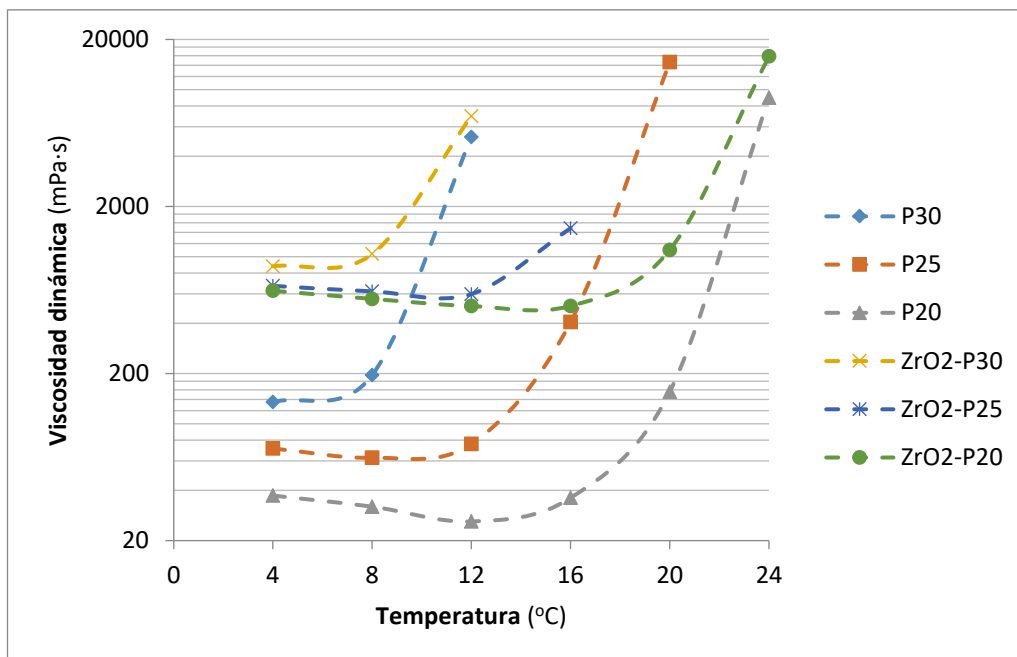
Velocidad de deformación	Temperatura	Número de medidas	Tiempo de la medida	Duración del ensayo (s)
constante	constante	20 med·punto	6 s/med·punto	120

### Gráficos clasificados por la velocidad de deformación

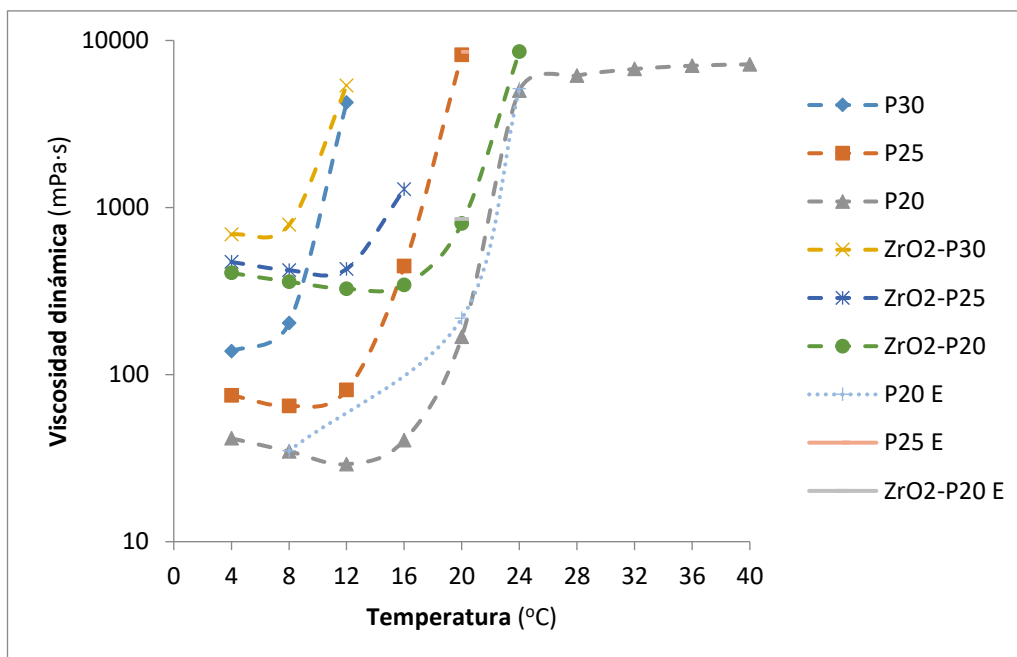
En los siguientes gráficos se trabaja a una velocidad de deformación dada para las diferentes muestras estudiadas.



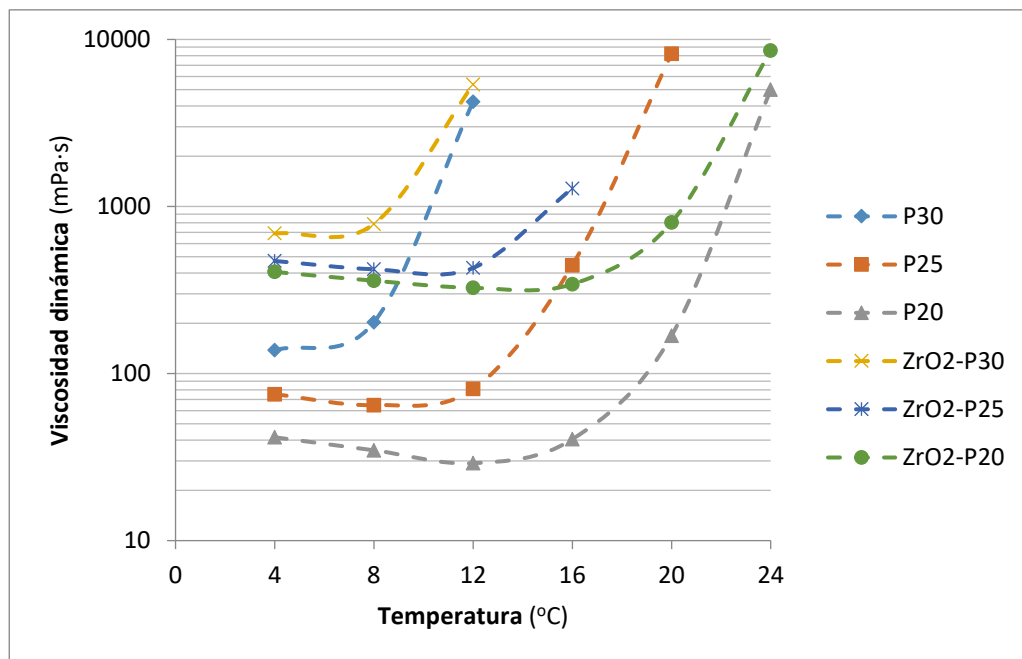
**Figura 73.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura a una velocidad de deformación de  $25 \text{ s}^{-1}$  para las muestras estudiadas.



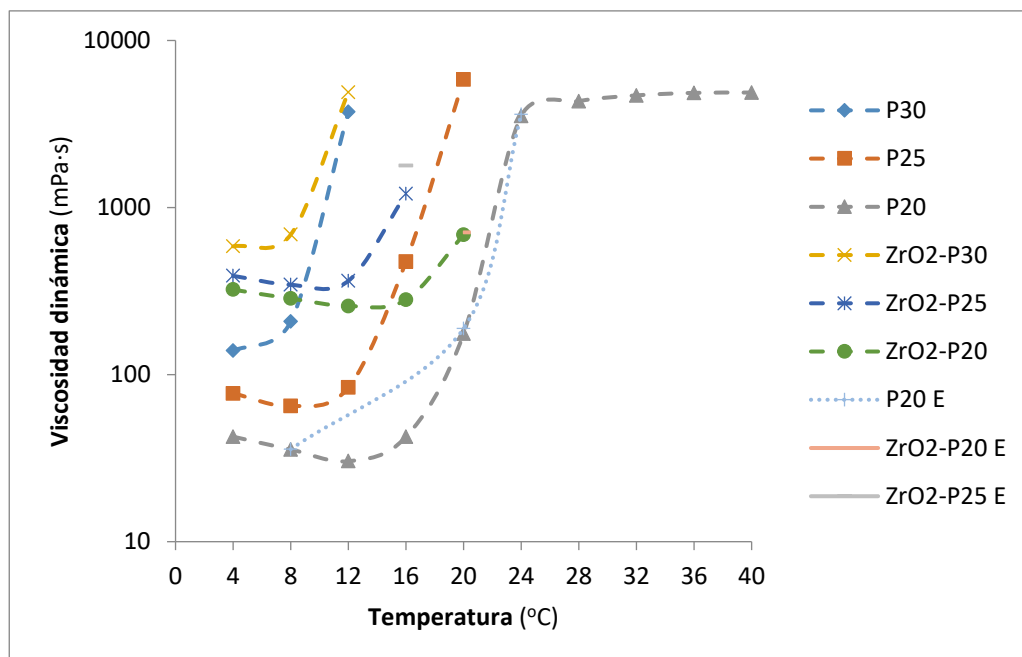
**Figura 74.** Mismo gráfico que el de la Figura 73 pero con una escala de temperatura de 0 a 24 °C y mostrando solo los valores obtenidos en una rampa de calentamiento.



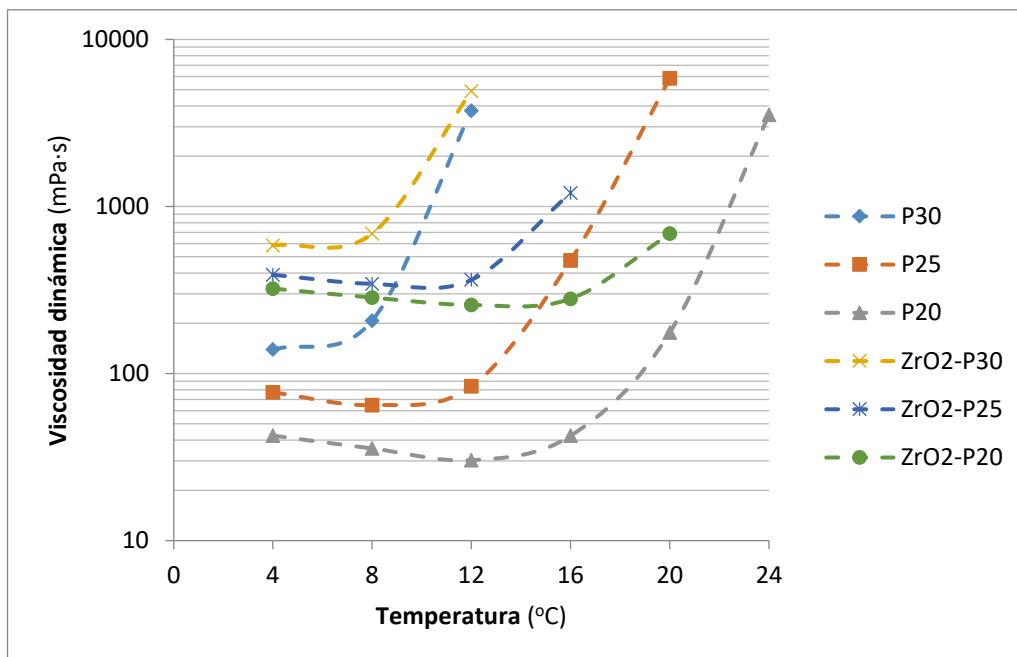
**Figura 75.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura a una velocidad de deformación de  $50 \text{ s}^{-1}$  para las muestras estudiadas.



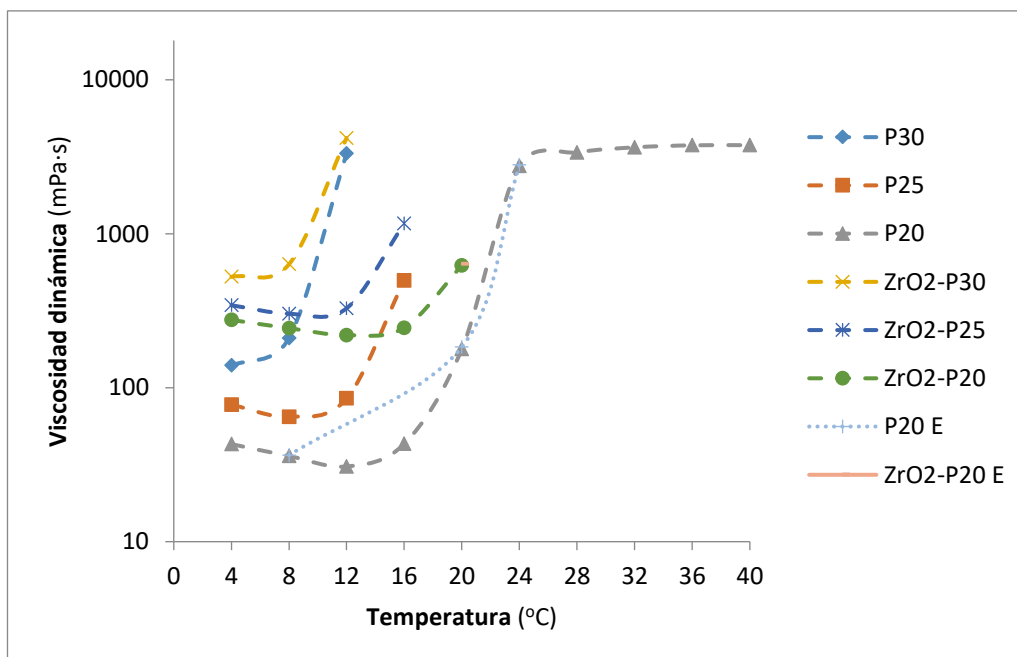
**Figura 76.** Mismo gráfico que el de la Figura 75 pero con una escala de temperatura de 0 a 24 °C y mostrando solo los valores obtenidos en una rampa de calentamiento.



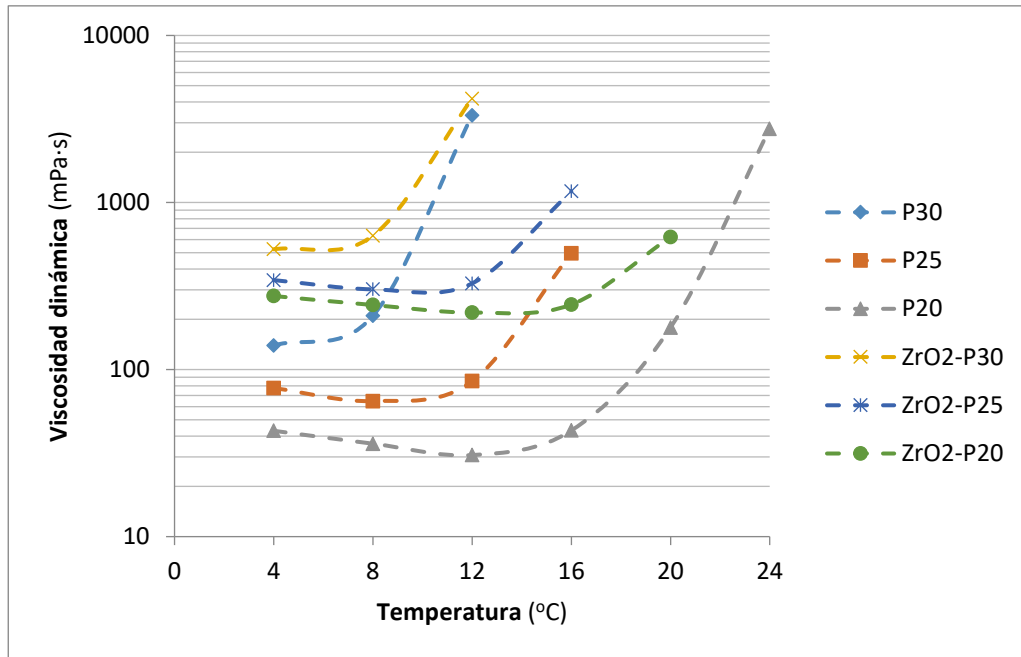
**Figura 77.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura a una velocidad de deformación de  $75 \text{ s}^{-1}$  para las muestras estudiadas.



**Figura 78.** Mismo gráfico que el de la Figura 77 pero con una escala de temperatura de 0 a 24 °C y mostrando solo los valores obtenidos en una rampa de calentamiento.



**Figura 79.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura a una velocidad de deformación de  $100 \text{ s}^{-1}$  para las muestras estudiadas.



**Figura 80.** Mismo gráfico que el de la Figura 79 pero con una escala de temperatura de 0 a 24 °C y mostrando solo los valores obtenidos en una rampa de calentamiento.

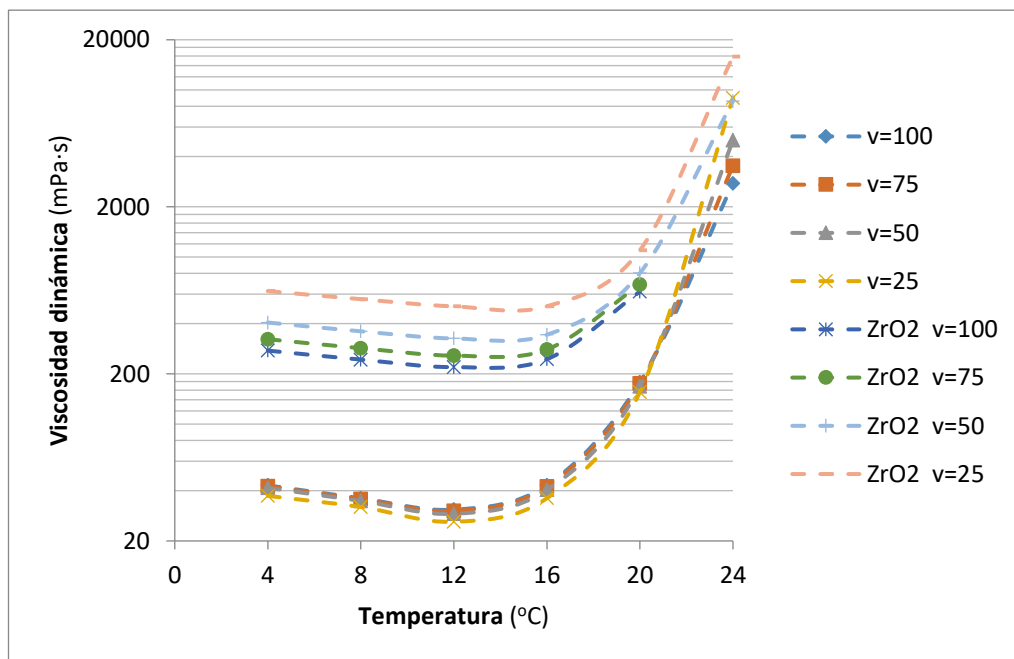
De lo gráficos presentados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El Pluronic® F-127 presenta una *viscosidad inversa*, conforme aumenta la temperatura, se incrementa su viscosidad para el intervalo de temperaturas y velocidades de deformación estudiadas. Esto repercute en el comportamiento reológico de las muestras, tal y como se puede ver en la **Figura 73**.
- Para el rango de temperaturas estudiado, se puede presenciar una fuerte dependencia de las muestras a la temperatura, observándose incrementos bruscos en la viscosidad.
- A mayor porcentaje de Pluronic® F-127, más viscosa es la muestra. De igual modo, el porcentaje de ZrO<sub>2</sub> afecta de manera notable a la viscosidad.
- Contra más porcentaje en peso de Pluronic® F-127 y ZrO<sub>2</sub> haya, antes se producirá el cambio brusco en la viscosidad y, por extensión, más viscosa será la muestra. Así pues, la más viscosa es ZrO<sub>2</sub> 37-P30 y la menos P20.
- En la curva de la muestra P20 (**Figura 79**) se pueden ver dos tramos lineales, en los cuales la viscosidad en esos rangos de temperatura no varía de manera notable. Desgraciadamente, ninguno de estos dos tramos se encuentra a 20 °C o a una temperatura cercana a ella. Por lo que respecta al resto de muestras, dentro del rango medible por el reómetro, muestran un tramo lineal que tampoco está a esa temperatura. La conclusión de todo esto es que a temperatura ambiente las muestras son susceptibles de tener cambios significativos en su viscosidad por pequeñas variaciones en la temperatura. Obviamente, esto no presenta una ventaja en el proceso de impresión, ya que se realiza a temperatura ambiente.

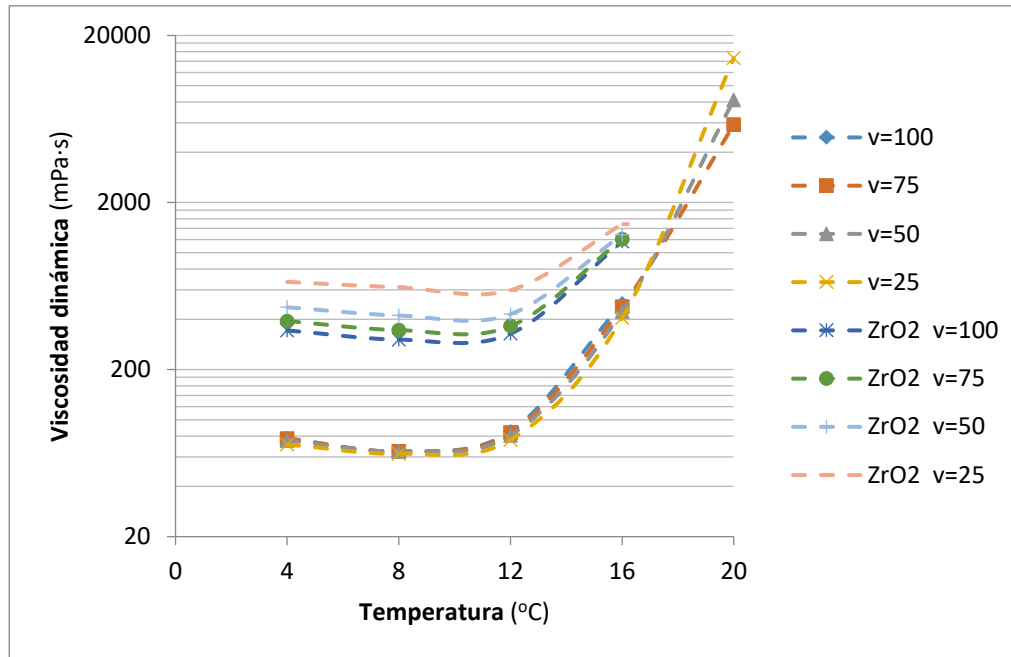
- Finalmente, en algunos gráficos se muestra en la leyenda el nombre de la sustancia con el prefijo E. Este prefijo indica que estos valores han sido obtenidos enfriando el fluido. Se observa que son ligeramente superiores a los logrados calentándolo. La posible causa de esto es la propia naturaleza del fluido. Así pues, se podría tratar de un fluido no-newtoniano dependiente del tiempo, concretamente, un *fluido reopéctico* (ver **Figura 16**). Este tipo de comportamiento es común en las suspensiones cerámicas y queda suficientemente reflejado a lo largo del Método 2. Finalmente, se aprecia que donde se produce el cambio brusco de viscosidad es donde hay más opciones de que las diferencias en los valores obtenidos sean mayores.

#### Gráficos clasificados por el porcentaje base en peso de Pluronic® F-127

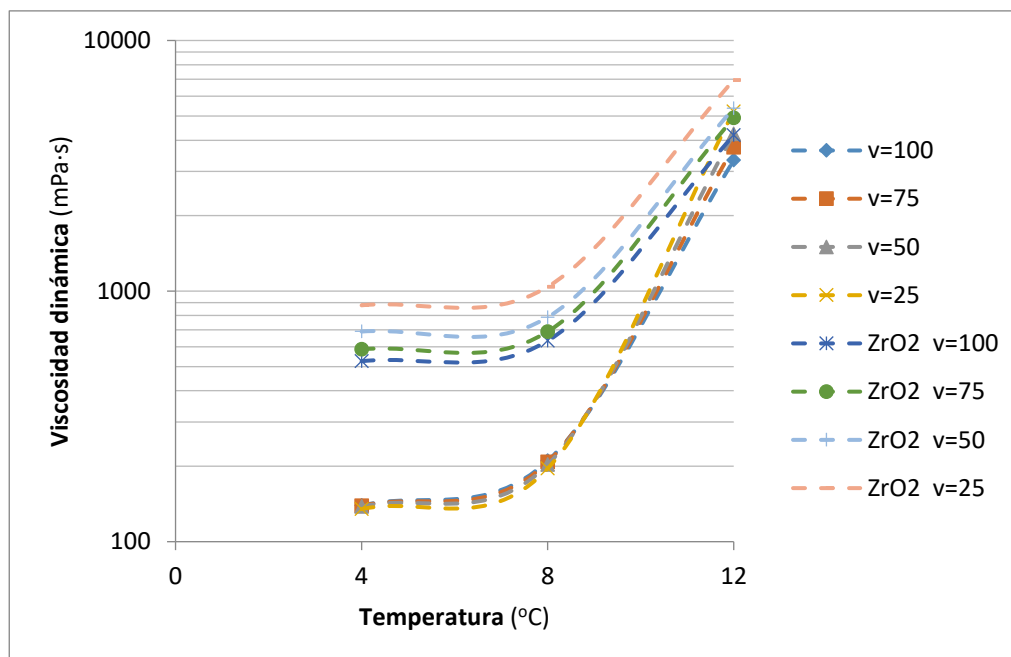
En los gráficos que se muestran a continuación, se trabajan con sustancias que tienen el mismo porcentaje base en peso de Pluronic® F-127 para las diferentes velocidades estudiadas en esta sección.



**Figura 81.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura para las muestras P20 y ZrO2 37-P20 a diferentes velocidades de deformación en una rampa de calentamiento.



**Figura 82.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura para las muestras P25 y ZrO2 37-P25 a diferentes velocidades de deformación en una rampa de calentamiento.



**Figura 83.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura para las muestras P30 y ZrO2 37-P30 a diferentes velocidades de deformación en una rampa de calentamiento.

De los gráficos mostrados se obtienen los siguientes resultados:

- La viscosidad de las muestras depende de la velocidad de deformación. Para el rango de velocidades de deformación estudiadas se extrae la conclusión de que no es muy influyente y



que la temperatura es mucho más relevante en el comportamiento reológico de las muestras.

- Las diferencias de viscosidad en función de la velocidad de deformación son mucho más significativas en las sustancias que tienen carga cerámica. La diferencia más notable se presenta entre la velocidad de deformación de 25 y 50 s<sup>-1</sup>.
- De las muestras con contenido en circona se observa que conforme aumenta la velocidad de deformación, disminuye la viscosidad (fluidificación por cizalla).
- La diferencia entre la viscosidad de las sustancias con y sin circona disminuye según se incrementa la temperatura.

#### b) Método 2: velocidad de deformación variable y temperatura constante

En la **Tabla 17** se muestra la metodología empleada en esta sección.

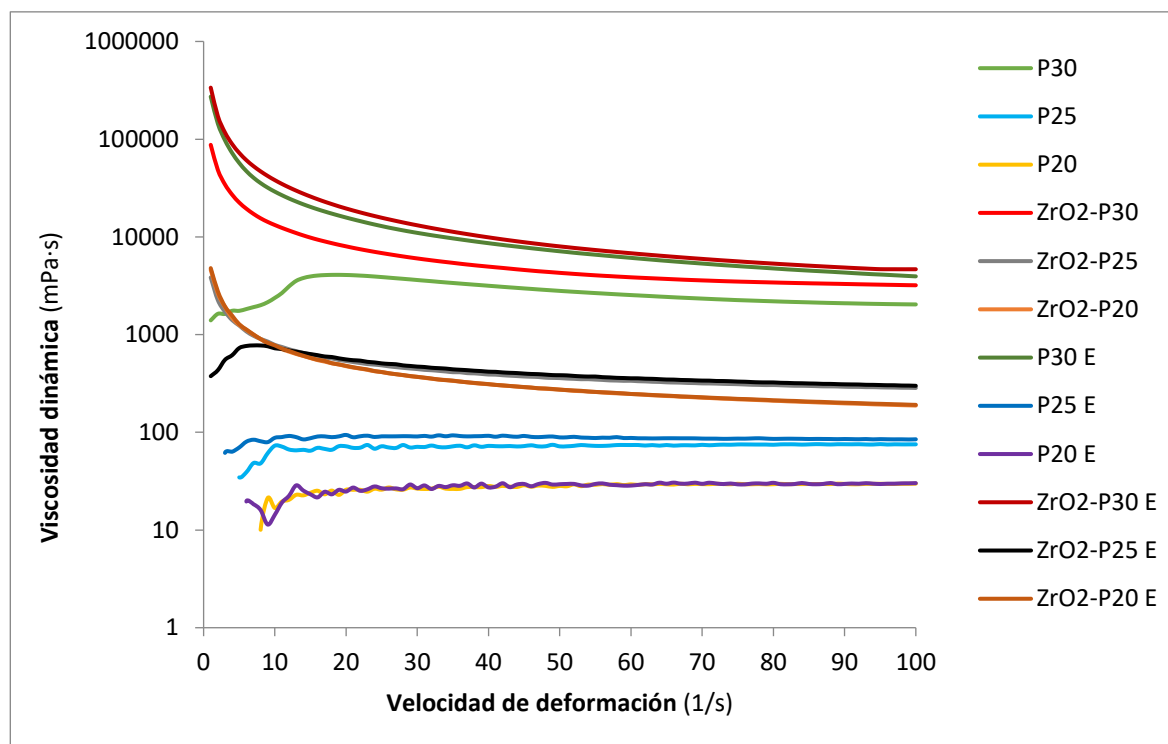
**Tabla 17.** Características de los ensayos realizados con la metodología 2.

Velocidad de deformación	Temperatura	Número de medidas	Tiempo de la medida	Duración del ensayo (s)
variable	constante	100	2 s/med	200

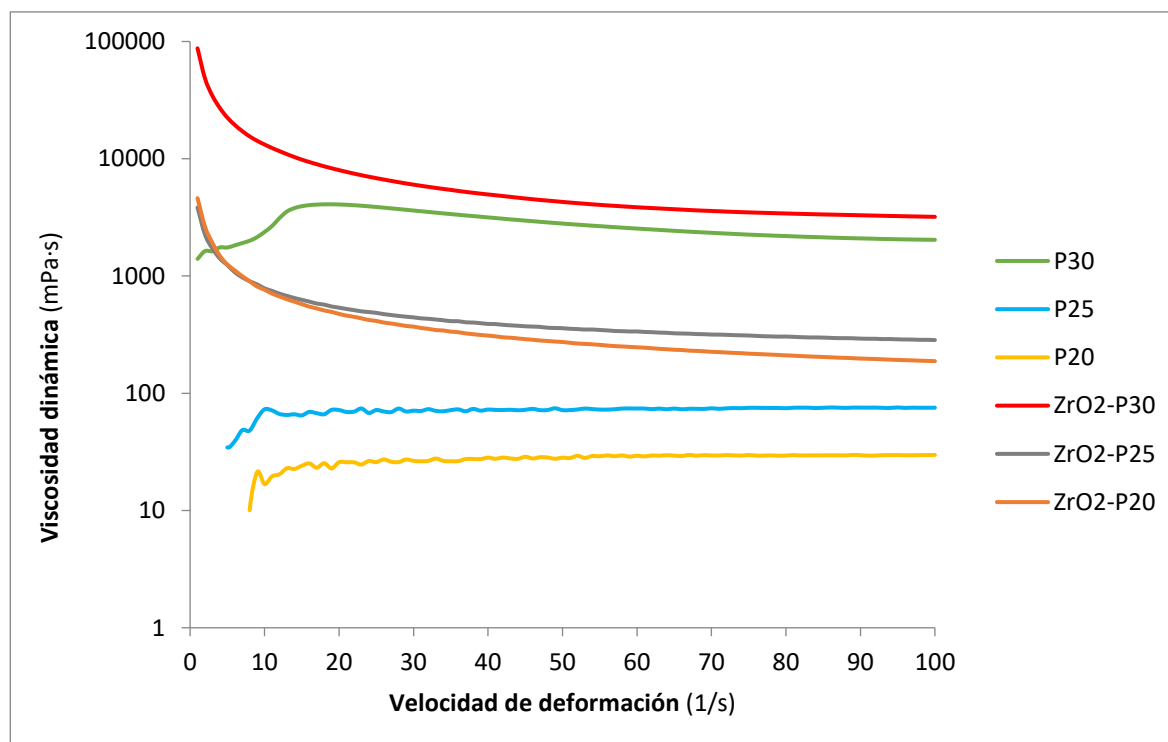
Aunque se han realizado las curvas de enfriamiento de 4, 8, 24, 28, 32, 36 y 40 °C, tanto en rampa de calentamiento como de enfriamiento, se ha decidido no representarlas por alguno de estos dos motivos: por estar demasiado alejadas de la temperatura ambiente o porque no se ha llegado a realizar por estar en temperaturas inferiores en valores fuera de rango.

#### Gráficos clasificados por la temperatura

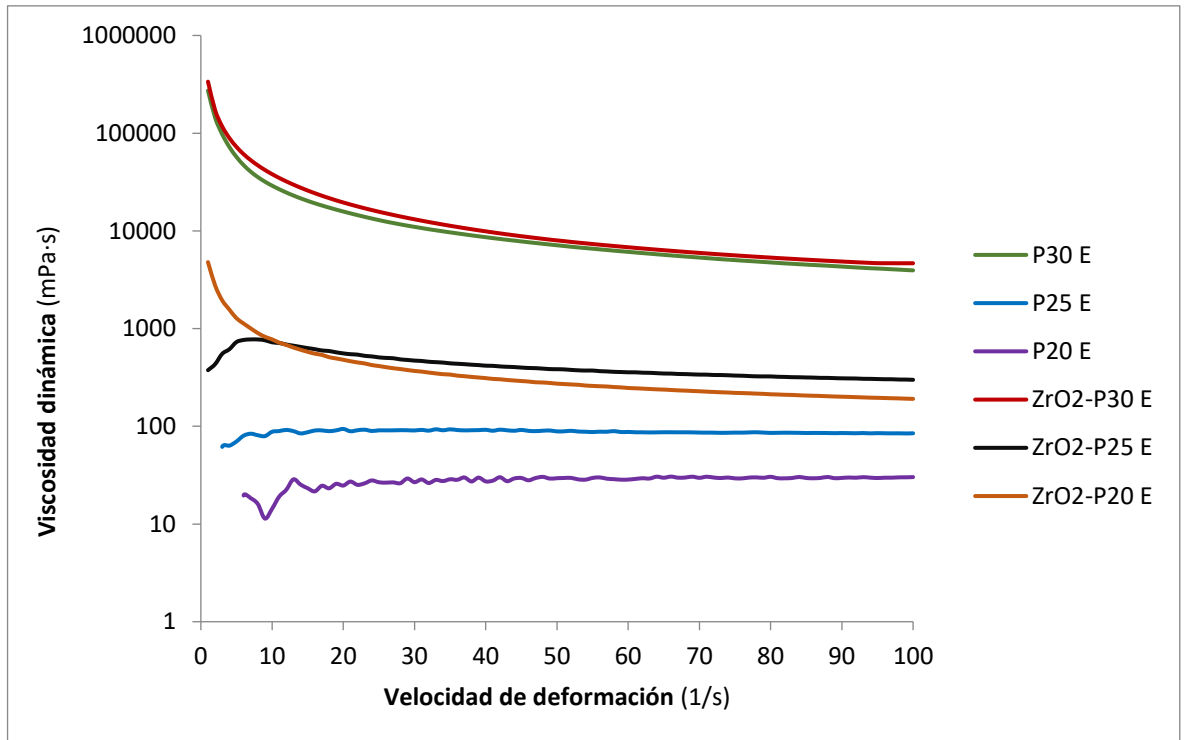
En los siguientes gráficos se trabaja a una temperatura dada para las diferentes muestras estudiadas.



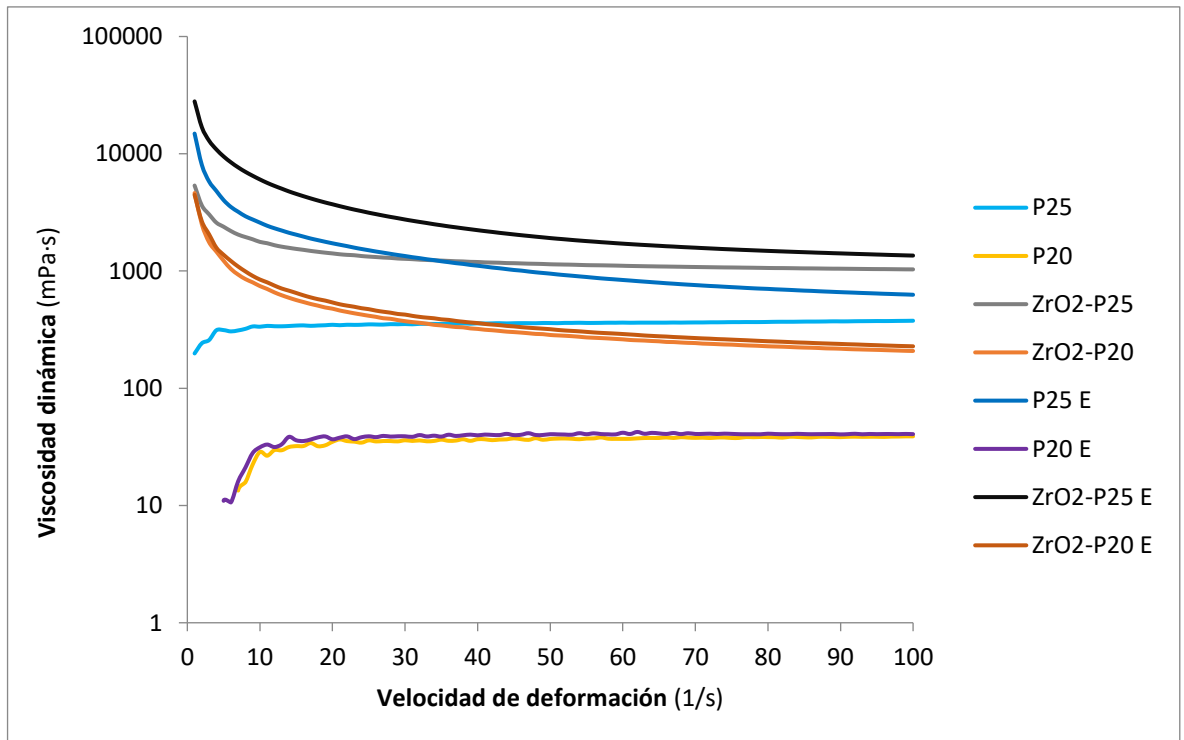
**Figura 84.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 12 °C para las muestras estudiadas.



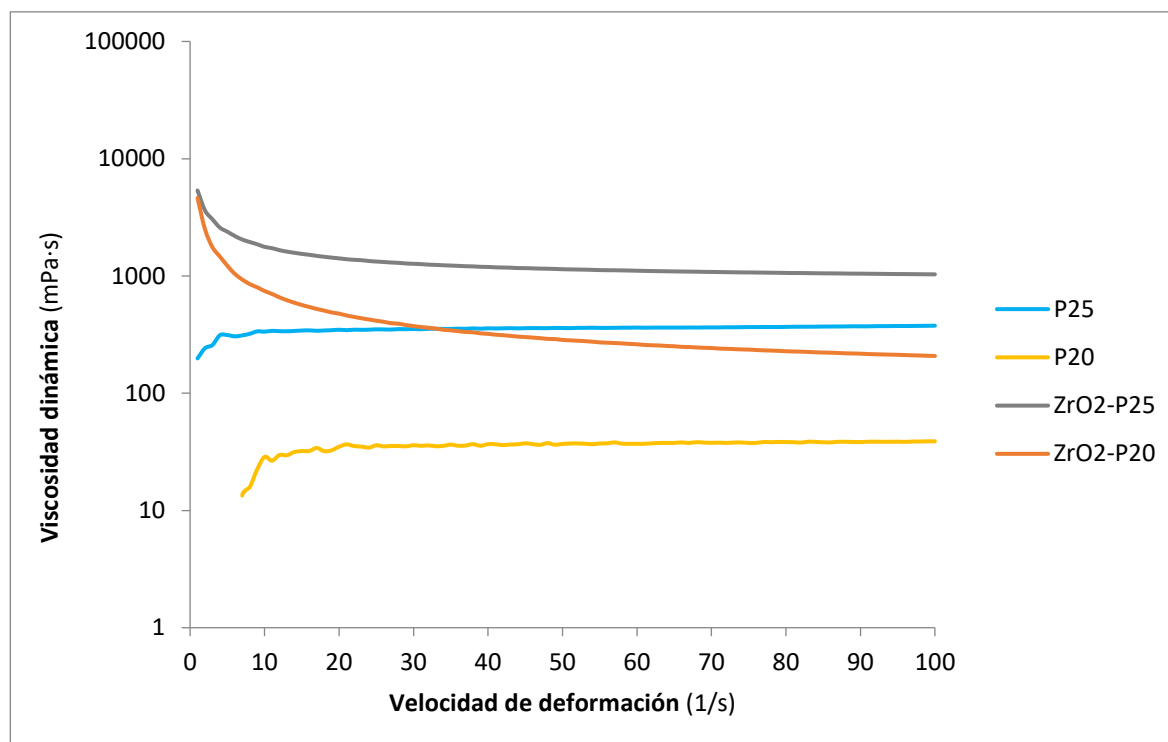
**Figura 85.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 12 °C para las muestras estudiadas en una rampa de calentamiento.



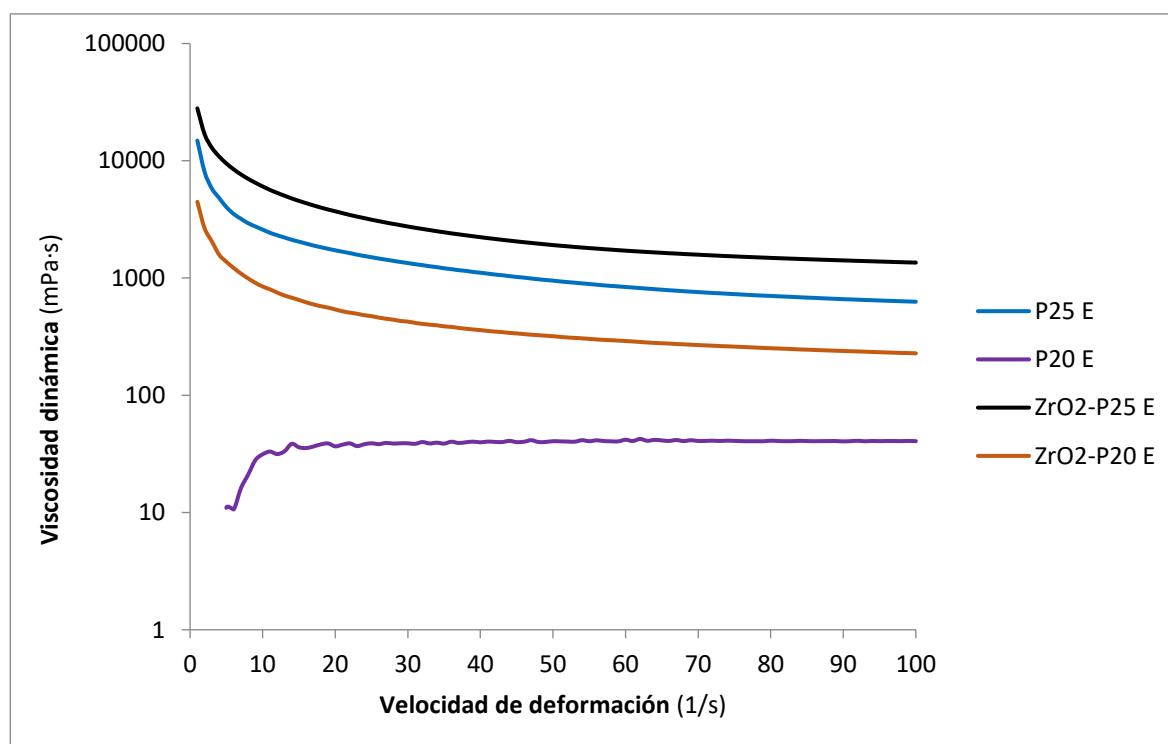
**Figura 86.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 12 °C para las muestras estudiadas en una rampa de enfriamiento.



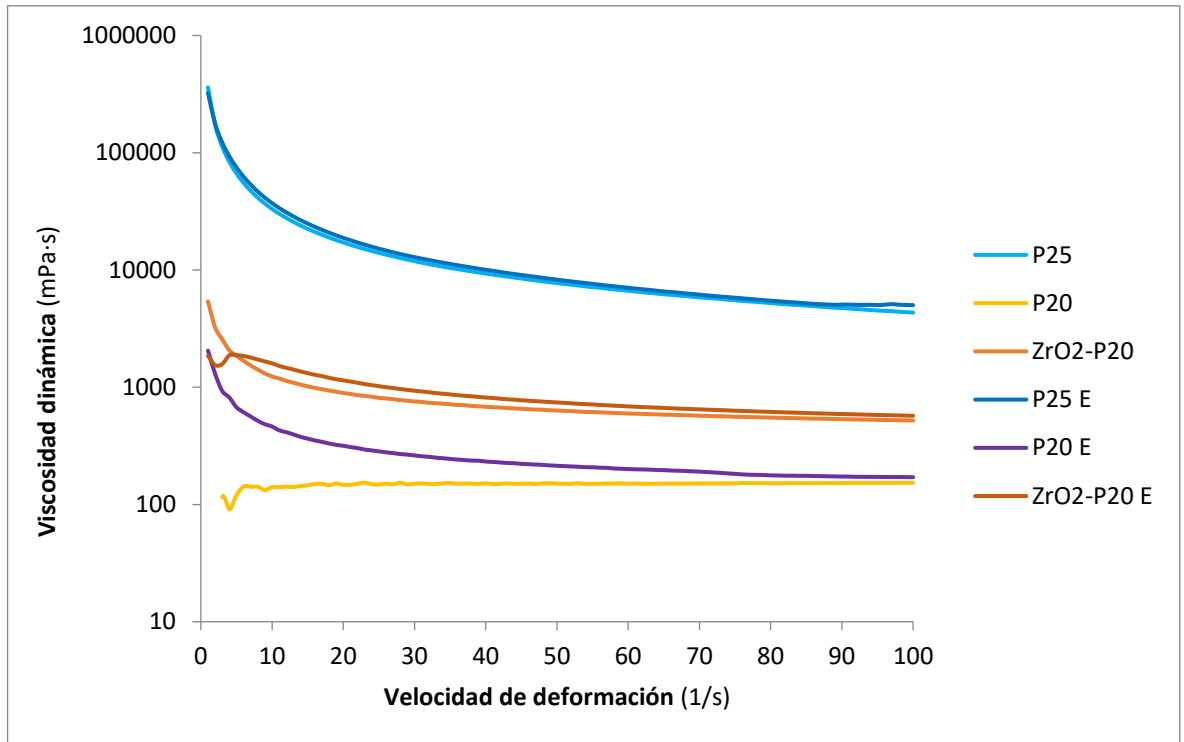
**Figura 87.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 16 °C para las muestras estudiadas.



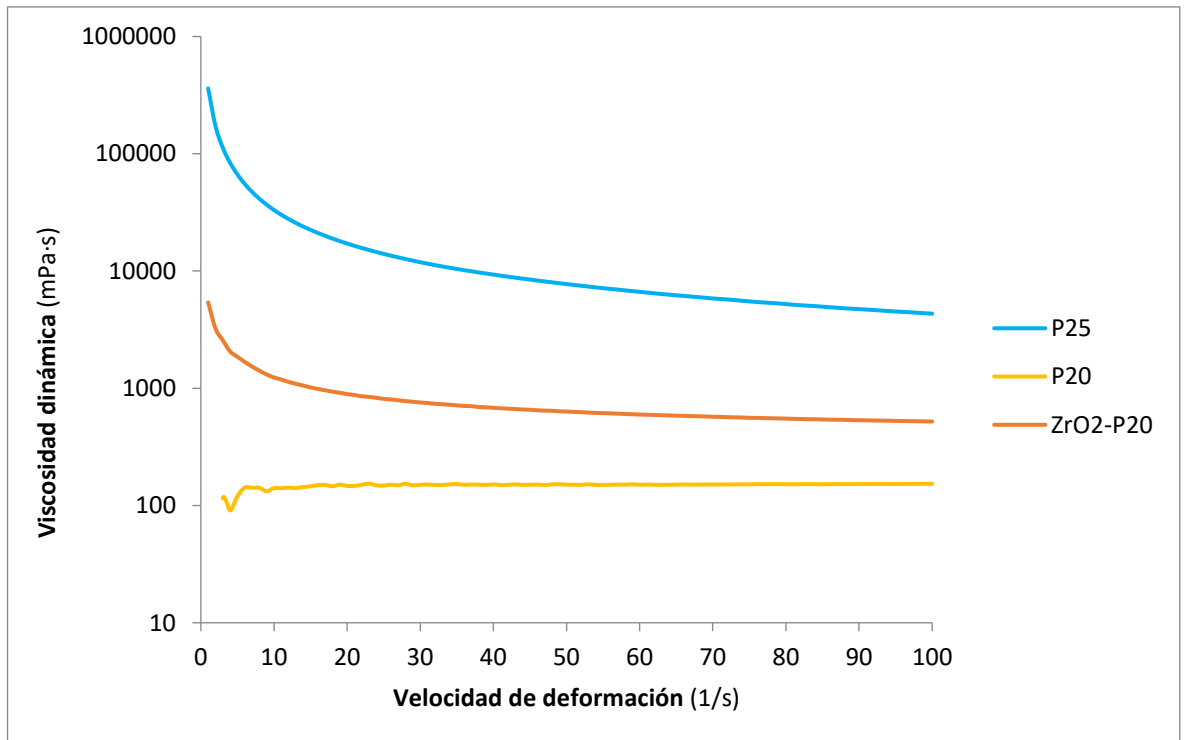
**Figura 88.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 16 °C para las muestras estudiadas en una rampa de calentamiento.



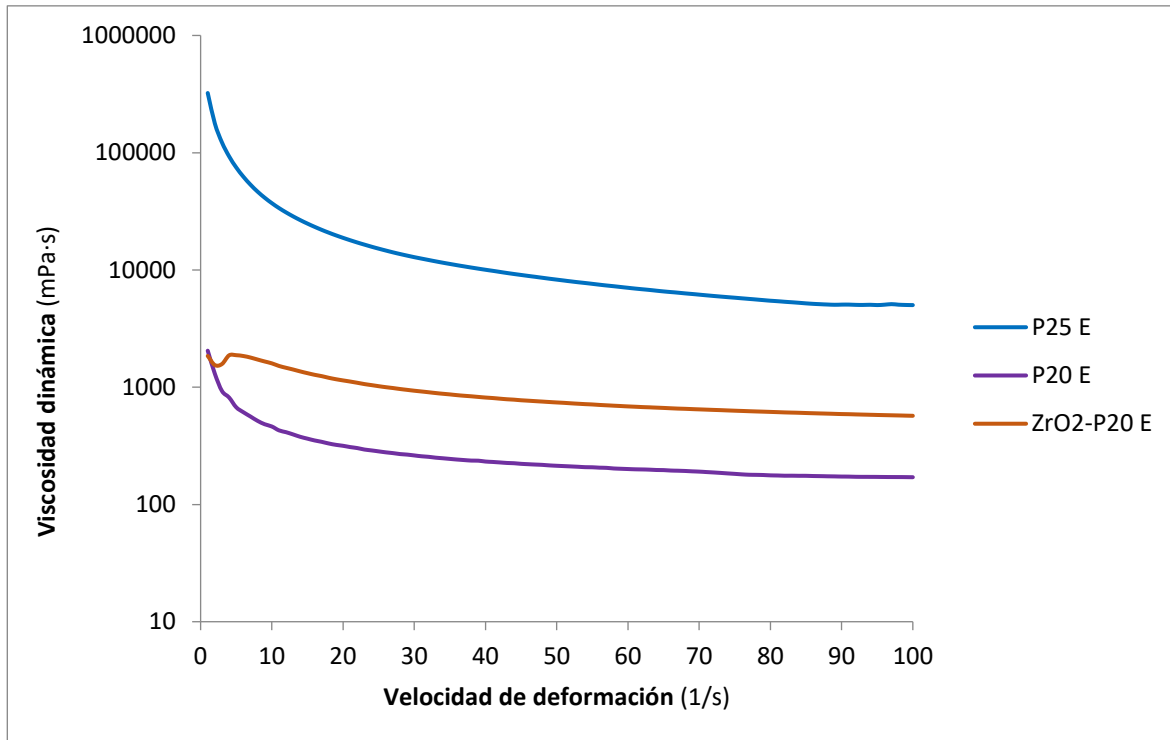
**Figura 89.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 16 °C para las muestras estudiadas en una rampa de enfriamiento.



**Figura 90.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 20 °C para las muestras estudiadas.



**Figura 91.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 20 °C para las muestras estudiadas en una rampa de calentamiento.



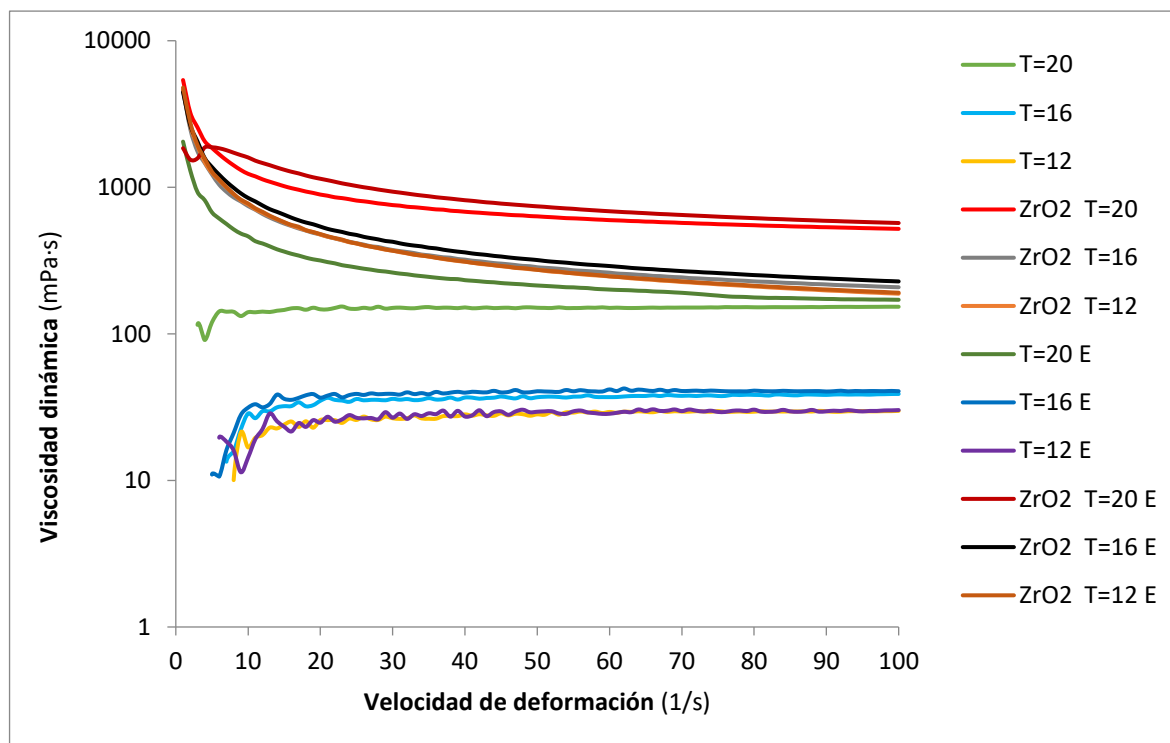
**Figura 92.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación a una temperatura de 20 °C para las muestras estudiadas en una rampa de enfriamiento.

A continuación se comentarán los resultados obtenidos:

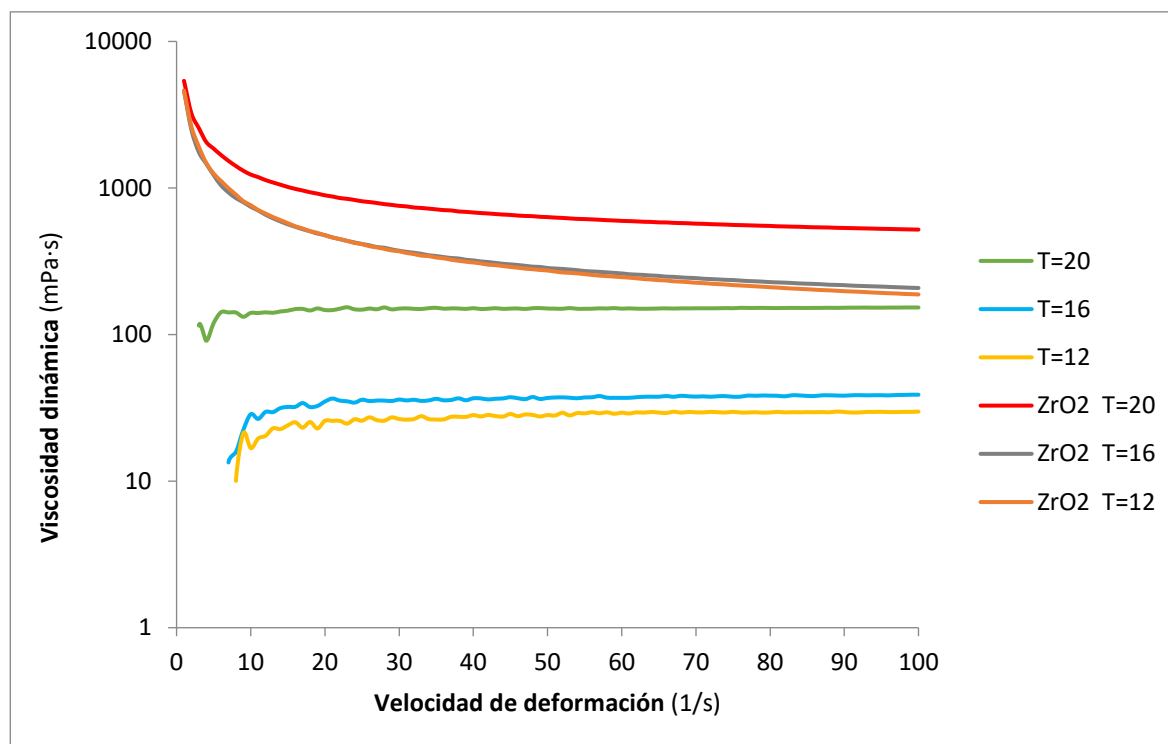
- Se han vuelto a constatar dos conclusiones de la sección anterior, la dependencia de la viscosidad con la velocidad de deformación y que la viscosidad alcanzada en una rampa de calentamiento es menor que en una rampa de enfriamiento. También, se comentó que la temperatura es mucho más influyente en la viscosidad que la velocidad de deformación en el rango estudiado. Si bien esto es cierto, se debería introducir el matiz de que lo es pero para velocidades de deformación superiores a  $10 \text{ s}^{-1}$ .
- Con carácter general, para las curvas de muestras cerámicas se observa un comportamiento *pseudoplástico* y, para las muestras con Pluronic® F-127, *dilatante*. A 20 °C, el Pluronic® F-127 presenta un comportamiento más pseudoplástico que dilatante. En cualquiera de los dos casos, se puede ver un comportamiento bastante newtoniano a partir de velocidades de deformación de  $20 \text{ s}^{-1}$ . Esto es un hecho positivo para el proceso de impresión.
- Por último, se comentó que a mayor concentración de Pluronic® F-127 y carga cerámica, más viscosidad tendría la muestra. La excepción de esto es la muestra P30, que tiene un comportamiento mucho más viscoso del que cabría esperar, situándose como la segunda muestra más viscosa en la temperatura y rango de velocidades de deformación estudiado (ver **Figura 84**).

### Gráficos clasificados por el porcentaje base en peso de Pluronic® F-127

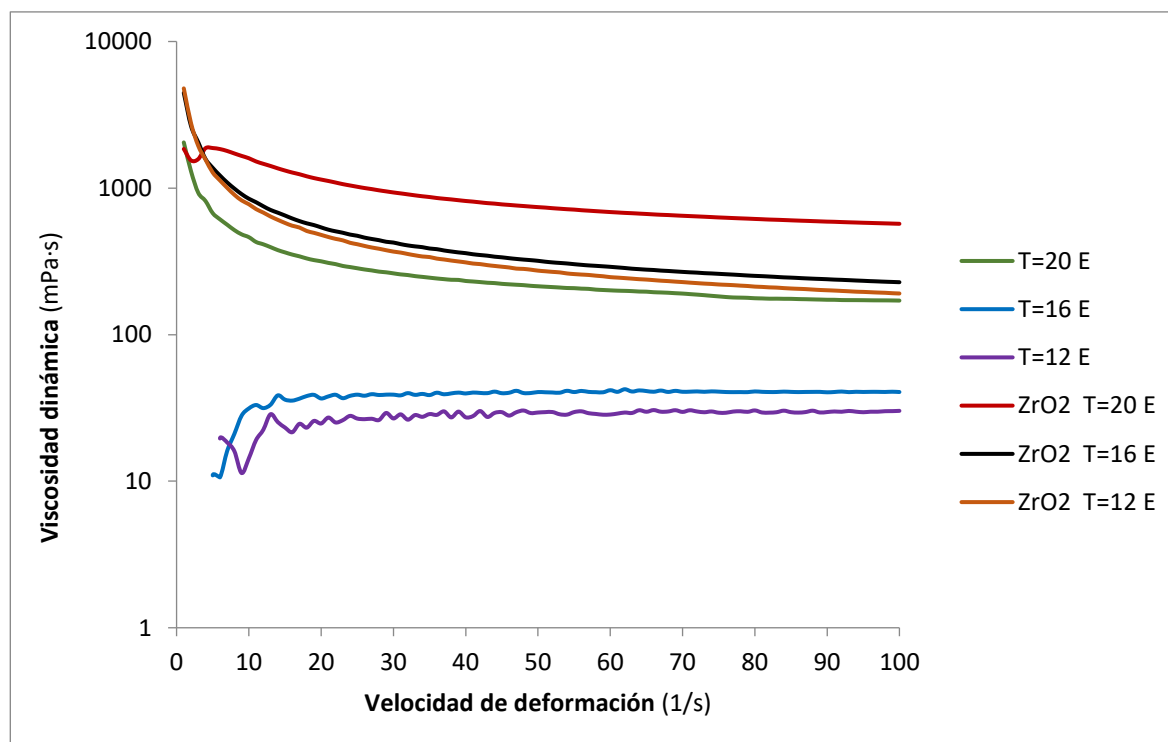
En los gráficos que se muestran a continuación, se trabajan con sustancias que tienen el mismo porcentaje base en peso de Pluronic® F-127 para las diferentes temperaturas estudiadas en esta sección.



**Figura 93.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación para las muestras P20 y ZrO2 37-P20 a diferentes temperaturas.

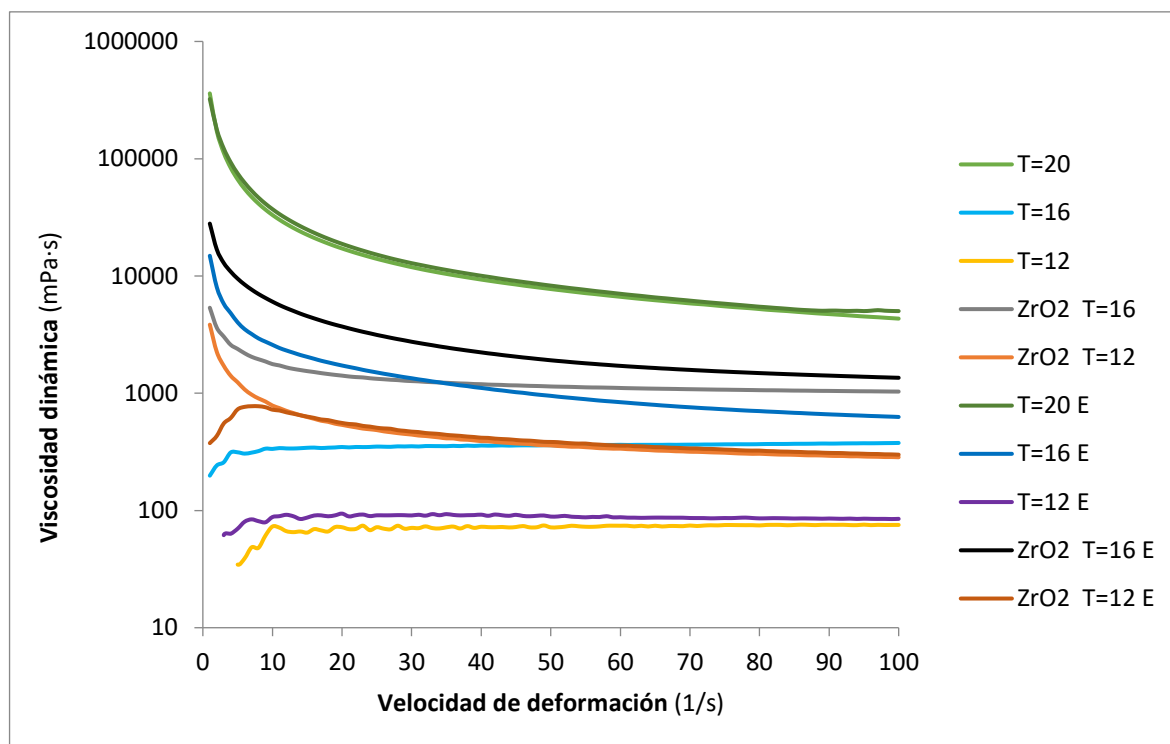


**Figura 94.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación para las muestras P20 y ZrO2 37-P20 a diferentes temperaturas en una rampa de calentamiento.

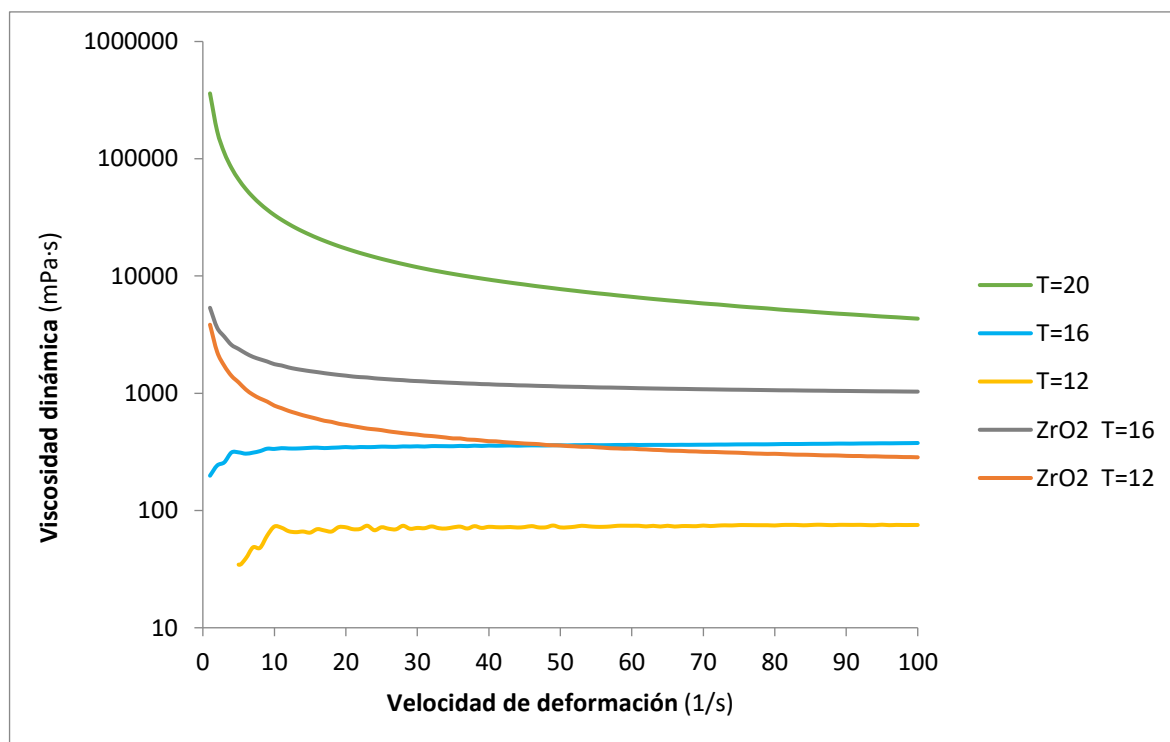


**Figura 95.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación para las muestras P20 y ZrO2 37-P20 a diferentes temperaturas en una rampa de enfriamiento.

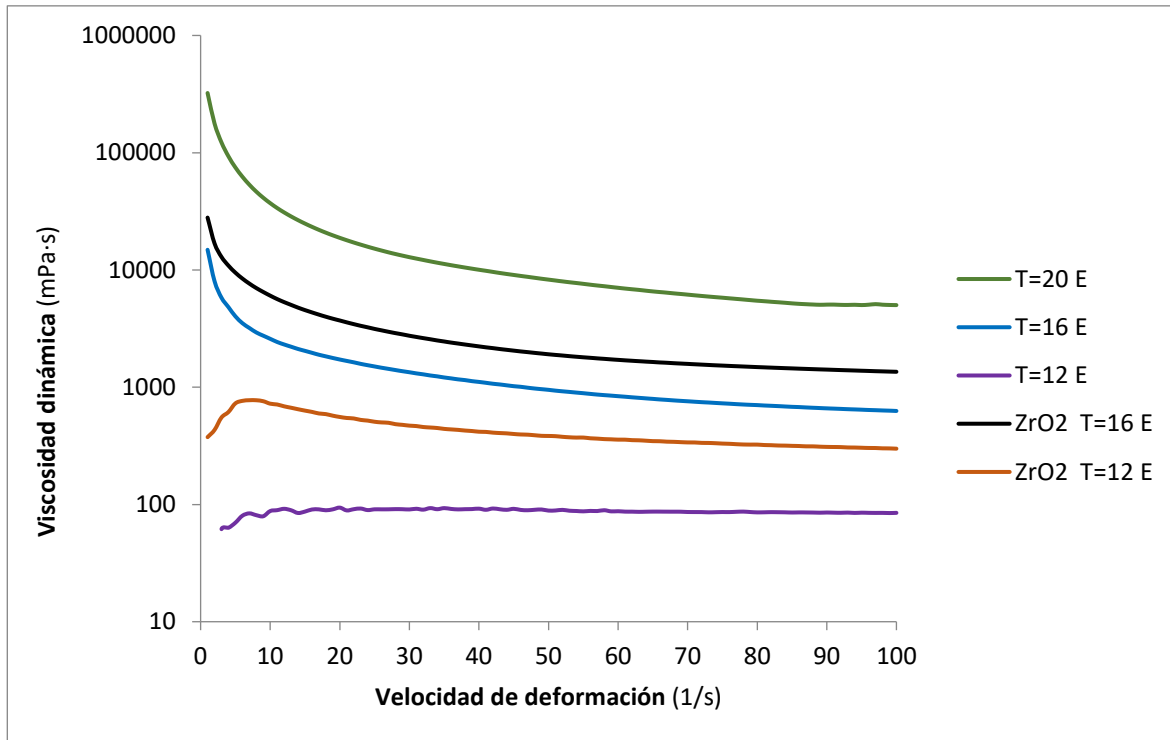




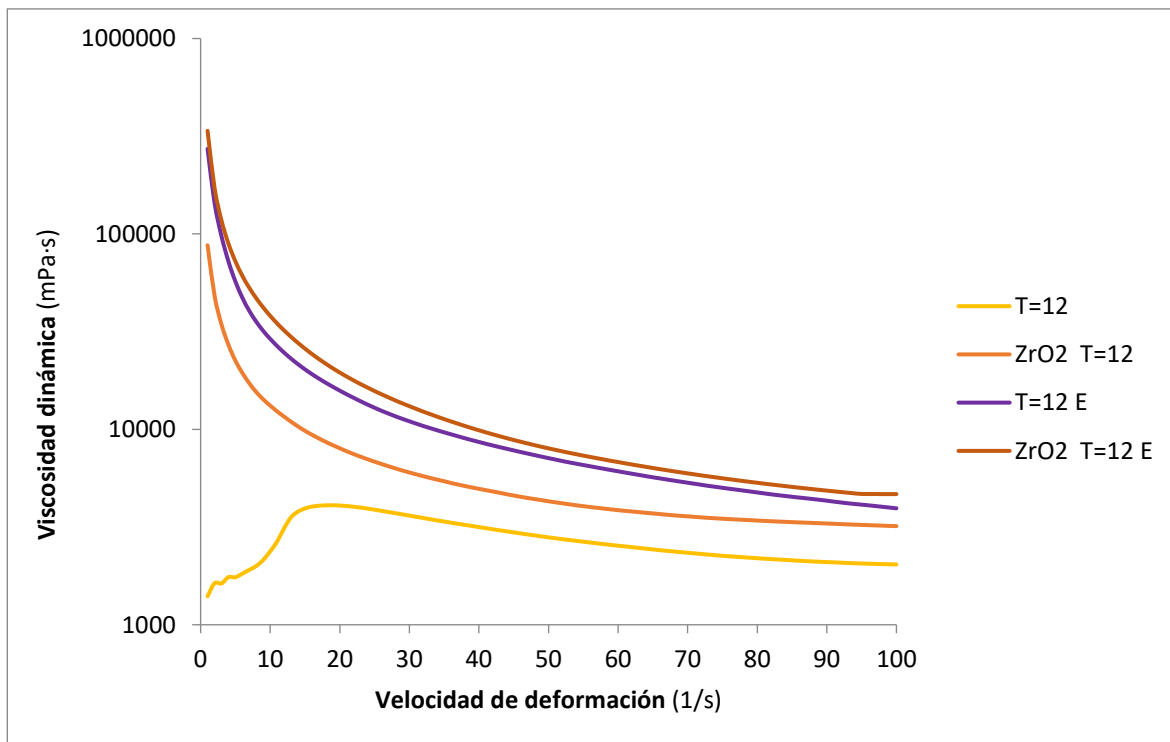
**Figura 96.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación para las muestras P25 y ZrO2 37-P25 a diferentes temperaturas.



**Figura 97.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación para las muestras P25 y ZrO2 37-P25 a diferentes temperaturas en una rampa de calentamiento.



**Figura 98.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación para las muestras P25 y ZrO2 37-P25 a diferentes temperaturas en una rampa de enfriamiento.



**Figura 99.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la velocidad de deformación para las muestras P30 y ZrO2 37-P30 a diferentes temperaturas.

Se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Nuevamente, en los gráficos presentados en esta sección se aprecia una fuerte dependencia de la viscosidad con la temperatura.
- Se sigue observando la viscosidad inversa de las muestras debido al Pluronic® F-127.
- La curva de viscosidad de una muestra puede variar en función de si es una rampa de calentamiento o enfriamiento y de la temperatura a la que se encuentra la muestra. Este comentario hace referencia única y exclusivamente a la forma de las curvas.
- Por último, a medida que se aproxima la temperatura del ensayo a temperaturas cercanas donde el Pluronic® F-127 realiza el cambio brusco de viscosidad, este empieza a modificar su comportamiento de dilatante a pseudoplástico.

De los ensayos realizados en el **Apartado 3.7.3** y atendiendo a los porcentajes mostrados en la **Tabla 15**, se puede extraer la conclusión que afecta más notablemente en el cambio de la viscosidad debido a la temperatura, el porcentaje en Pluronic® F-127, que el porcentaje de  $ZrO_2$ . Por otro lado, ya se comentó que las diferencias de viscosidad en función de la velocidad de deformación son mucho más significativas en las sustancias que tienen carga cerámica.

Finalmente, comentar que de las muestras estudiadas, la  $ZrO_2$  37-P25 es la más apta, desde el punto de vista reológico, para ser impresa. El principal motivo es que presenta la mejor viscosidad a 20 °C, tal y como se ha podido comprobar experimentalmente. Además, su comportamiento a temperaturas en las cuales se ha podido realizar el ensayo, se asemeja bastante a un comportamiento newtoniano en el intervalo de velocidades de deformación entre 10 a 100  $s^{-1}$ . De la **Figura 73** se puede deducir que la muestra  $ZrO_2$  37-P25 es más inestable a los cambios de temperatura que la  $ZrO_2$  37-P20, a temperaturas cercanas a los 20 °C. Sin embargo, la viscosidad de esta es demasiado baja.

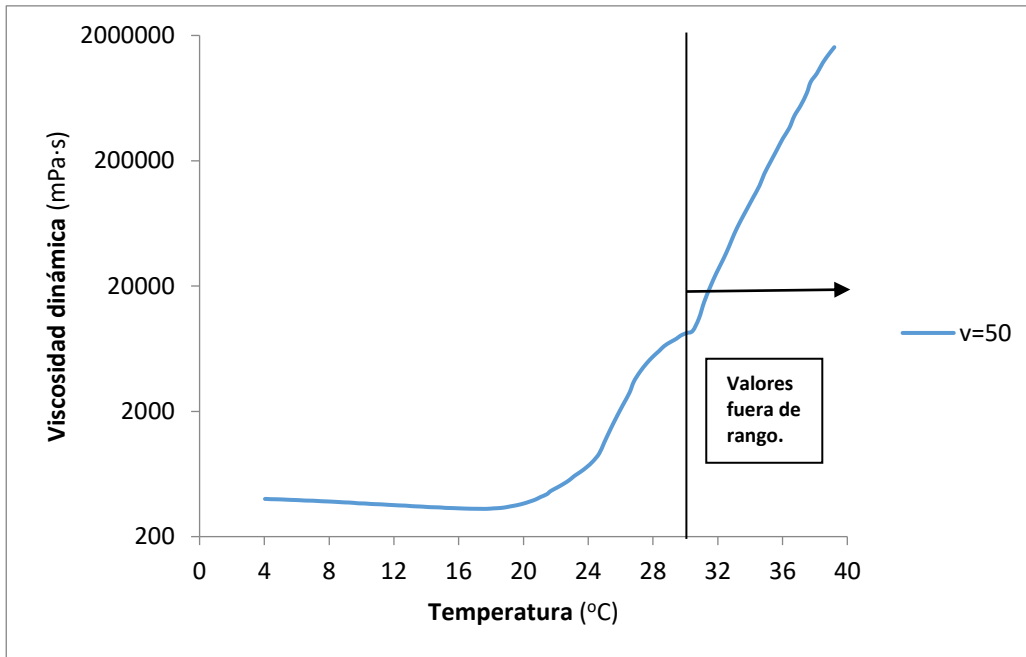
### c) Método 3: velocidad de deformación constante y temperatura variable

El ensayo realizado con el Método 3 presenta las características mostradas en la **Tabla 18**.

**Tabla 18.** Características de los ensayos realizados con la metodología 3.

Velocidad de deformación	Temperatura	Número de medidas	Tiempo de la medida	Duración del ensayo (s)
constante	Variable	100	7,3 s/med	730

En la **Figura 100** se trabaja a una velocidad de deformación de 50  $s^{-1}$  para la muestra  $ZrO_2$  37-P20.

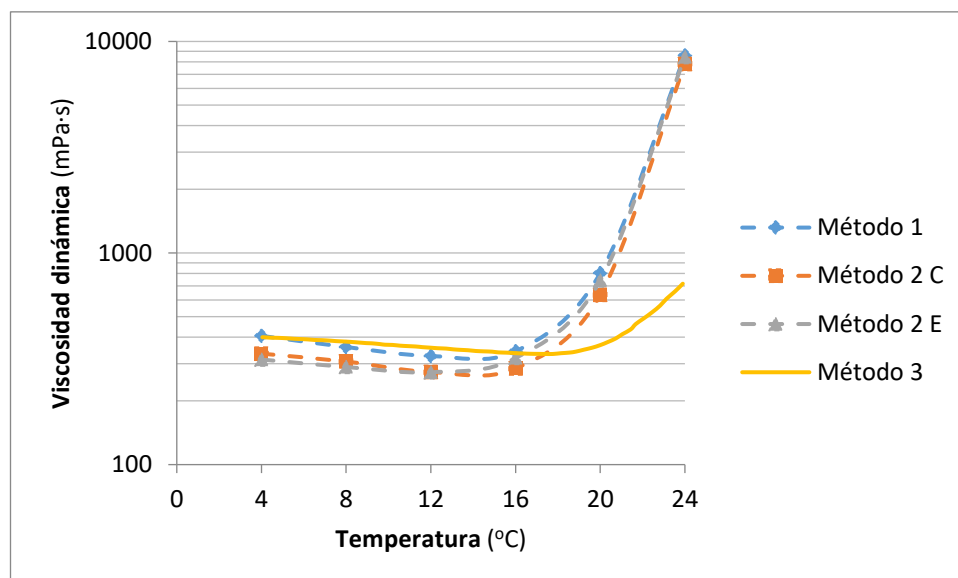


**Figura 100.** Representación gráfica de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura para la muestra ZrO2 37-P20 a una velocidad de deformación de  $50 \text{ s}^{-1}$  en una rampa de calentamiento.

A partir de 30 °C se llega al momento torsor máximo de la máquina (75 mNm), siendo la velocidad de deformación menor a la programada. Por esta razón, de 30 °C en adelante los valores mostrados en la **Figura 100** no son válidos, ya que están fuera de rango.

#### d) Comparación entre las 3 metodologías empleadas

En la **Figura 101** se muestra una gráfica comparativa de las metodologías ensayadas. Para tal fin, se ha utilizado la muestra ZrO2 37-P20 a una velocidad de deformación de  $50 \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 101.** Gráfica comparativa de la viscosidad dinámica (*escala logarítmica*) en función de la temperatura para las metodologías ensayadas.

Como se puede ver en la **Figura 101**, en el Método 3 la *Peliter* no le da tiempo de alcanzar la temperatura conforme avanza el ensayo, puesto que la viscosidad es muy baja en comparación a los otros métodos ensayados. En los experimentos realizados se ha llegado a la conclusión de que la temperatura es el parámetro más influyente de los mostrados en la **Tabla 9**, mucho más que la velocidad de deformación, a excepción de  $\dot{\gamma} < 10$  Hz. Así pues, como con el Método 3 la temperatura en las muestras ensayadas no está controlada, este método queda descartado de cara al futuro.

Los dos segundos por medición del Método 2, en comparación a los seis segundos del Método 1, y la propia metodología del ensayo influyen en la medida de la viscosidad; siendo aproximadamente un 20% menor en el Método 2. En cualquier caso, es un buen método para caracterizar de manera rápida y aproximada la viscosidad.

Se recomienda con el Método 1 y 2 hacer pruebas a diferentes tiempos de medida, con el fin de encontrar un valor lo más bajo posible, para aumentar la productividad, y que garantice “la veracidad” de los valores obtenidos. Tampoco es garantía de éxito un tiempo de medida muy elevado, ya que se prolongarían en exceso los ensayos y se podrían producir efectos negativos como un sobrecalentamiento de la muestra o la propia dependencia del tiempo del fluido.

Sin duda, el Método 1 es el más fiable. En el momento del ensayo se tienen controlados la temperatura y la velocidad de deformación. Tiene el inconveniente de que los ensayos son duraderos y que se obtienen pocos valores. No obstante esto, si se quiere caracterizar de la mejor manera posible el fluido, este es el método más conveniente de los tres. Cada valor representado en el gráfico está obtenido por la media de 20 mediciones. En cada medición se han empleado 6 s.

Por otro lado, no es posible decidir entre la rampa de calentamiento o enfriamiento del Método 2, comparándola con el Método 1, aunque se recomienda la rampa de calentamiento, puesto que la *Peliter* calienta el fluido más rápido que lo enfría.

A continuación, se hará una serie de consideraciones en referencia al reómetro utilizado y se ofrecerá una alternativa de ensayo para futuros trabajos en esta línea.

Por lo que respecta al reómetro utilizado, presenta dos desventajas. El principal inconveniente es que a partir de viscosidades elevadas (aprox. 100 Pa·s), las mediciones que realiza no pueden ser consideradas válidas, por alguno de los motivos mostrados en la **Tabla 10**, nota (6). Así pues, como la viscosidad de algunas de las muestras que se tiene que caracterizar es elevada a temperatura ambiente, no se puede finalizar la caracterización reológica.

El motivo secundario es el volumen aproximado de la muestra (56 ml). Esto implica un consumo excesivo de material y retrasa la ejecución de los ensayos, ya que se tarda más tiempo en alcanzar la temperatura deseada. Sin embargo, este problema puede ser solucionado utilizando una sonda más pequeña y un vaso de medición de volumen menor. De pasada, el hecho de que la sonda sea más pequeña implicará una reducción en el momento de inercia respecto al eje de giro, lo que podría suponer medir viscosidades más elevadas.

Alternativamente a este tipo de reómetros, se ofrece el de *placas paralelas*. Este presenta la ventaja de ser adecuado para elevadas viscosidades, el volumen de muestra es pequeño y es apropiado para suspensiones y muestras semi-sólidas. Por el contrario, presenta la desventaja del difícil control de la temperatura y que el flujo no es homogéneo [27].

Por otro lado, con el fin de precisar mejor el comportamiento reológico del fluido, se propone para futuros proyectistas realizar ensayos en modo CS (esfuerzo de cizalla controlado), así se podrán representar curvas de flujo. Además, el modo CS es especialmente válido para bajas velocidades de cizalla. Esto podría ayudar a caracterizar mejor el fluido en el intervalo entre 0 a  $10 \text{ s}^{-1}$ , uno de los principales inconvenientes que se han encontrado. También, el reómetro de placas paralelas podría ayudar a esta labor, ya que puede medir viscosidades más elevadas.

#### 4.2.4. Consistencia de las pastas cerámicas en función del tiempo

Las muestras con circona de este trabajo serán introducidas en una disolución clorada ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaCl}$  en un 99,1 % en peso y en un 0,9 %, respectivamente). Con esto se pretende analizar, desde un punto de vista cualitativo, la consistencia de las pastas cerámicas. Para tal fin, se irán tomando instantáneas del proceso durante 24 h para caracterizar su degradación.

En primer lugar, se deberá extruir la pasta cerámica a través de dos boquillas de impresión, de 0,25 y de 1,5 mm de diámetro. De esta manera, se podrá ver cómo afecta a la consistencia de las pastas cerámicas, el diámetro de la boquilla, al mismo tiempo que se analizará la influencia de las diferentes concentraciones en peso de  $\text{ZrO}_2$  y Pluronic® F-127 en la degradación de las pastas.

Matizar que para las muestras de P20 se ha optado por no efectuar el estudio mostrado en la **Tabla 19** y **Tabla 20**. Esto es debido a que con ese porcentaje base en peso de Pluronic® F-127, en el momento de hacer el ensayo, tenían una viscosidad muy reducida (líquido), con lo que no disponían de la consistencia suficiente para ser evaluadas (ver **Figura 102**).













































**Figura 102.** Estado de las muestras de P20. De izquierda a derecha, 30, 37 y 45 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ .

Así pues, a partir de ahora en adelante, las muestras de P20 serán descartadas en esta sección y en el **Apartado 4.3.2**.





Tabla 19. Consistencia de las muestras, a través de una boquilla de impresión de 0,25 mm de diámetro, dependiendo del tiempo de aplicación de la disolución clorada.

Muestra	Tiempo (min)						
	0	15	30	45	60	75	90
ZrO2 30-P25							
ZrO2 37-P25							
ZrO2 45-P25							
ZrO2 30-P30							
ZrO2 37-P30							
ZrO2 45-P30							



**Tabla 19.** Consistencia de las muestras, a través de una boquilla de impresión de 0,25 mm de diámetro, dependiendo del tiempo de aplicación de la disolución clorada.











































Muestra	Tiempo (min)						
	105	120	135	150	990	1275	1440
ZrO2 30-P25							
ZrO2 37-P25							
ZrO2 45-P25							
ZrO2 30-P30							
ZrO2 37-P30							
ZrO2 45-P30							



Tabla 20. Consistencia de las muestras, a través de una boquilla de impresión de 1,5 mm de diámetro, dependiendo del tiempo de aplicación de la disolución clorada.















































































Muestra	Tiempo (min)						
	0	1	15	30	45	60	75
ZrO2 30-P25							
ZrO2 37-P25							
ZrO2 45-P25							
ZrO2 30-P30							
ZrO2 37-P30							
ZrO2 45-P30							

Tabla 20. Consistencia de las muestras, a través de una boquilla de impresión de 1,5 mm de diámetro, dependiendo del tiempo de aplicación de la disolución clorada.

Muestra	Tiempo (min)					
	90	105	120	135	150	1500
ZrO2 30-P25						
ZrO2 37-P25						
ZrO2 45-P25						
ZrO2 30-P30						
ZrO2 37-P30						
ZrO2 45-P30						

Las muestras circuladas en verde en las anteriores tablas son consideradas como las que mejor consistencia presentan con ambas boquillas. Por tanto, las candidatas son ZrO<sub>2</sub> 30-P25 (o ZrO<sub>2</sub> 30-P30). El hecho que la concentración sea P25 se considera algo positivo (mejor viscosidad para la impresión). No se considera positiva la concentración de ZrO<sub>2</sub>, ya que los estudios están hechos con una concentración del 37 %, y que se pretende imprimir con la máxima cantidad posible de ZrO<sub>2</sub>.

Otras conclusiones extraídas de este experimento se comentan a continuación:

- Con carácter general, las muestras resisten mal la degradación provocada por la disolución a la que están sometidas a esta temperatura. A los 15 min de iniciarse el tratamiento, suelen presentar claros síntomas de descomposición.
- P20 se ha descartado por tener una viscosidad muy reducida (líquido).
- Aparentan mostrar un mejor comportamiento las muestras de P30.
- En las muestras con un contenido de ZrO<sub>2</sub> bajo parecen presentar un mejor comportamiento respecto a las que tienen un mayor porcentaje.
- Se aprecia un ligero mejor comportamiento a la degradación en las pruebas realizadas con la boquilla de 1,5 mm de diámetro.
- Los resultados obtenidos no se consideran concluyentes y se propone realizar un nuevo ensayo, en el cual se aplique una fila larga de material o dos o tres filas en zigzag; evitando aglomeraciones de material, ya que así parece ser que el material se degrada antes. También, se recomienda probar de inyectar el material una vez aplicada la disolución y no al contrario. Posiblemente el material extruido con la boquilla de 0,25 mm flotase.

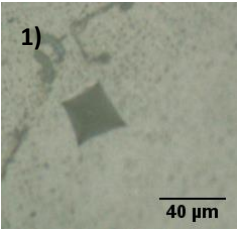
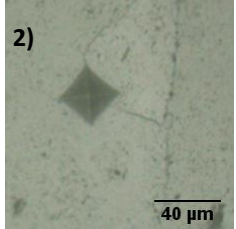
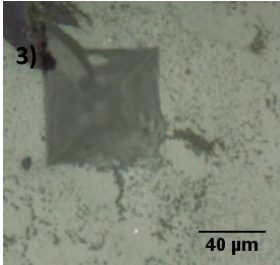
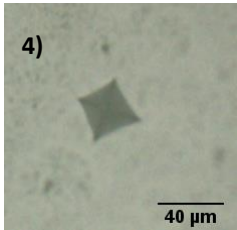
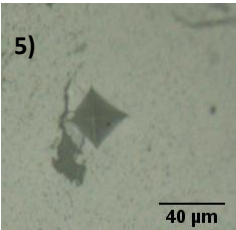
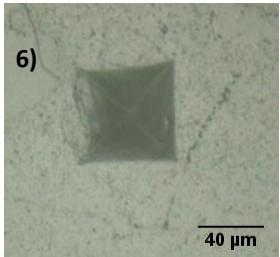
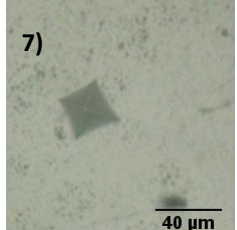
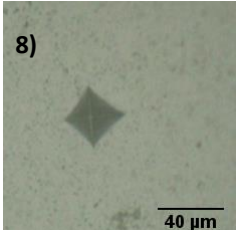
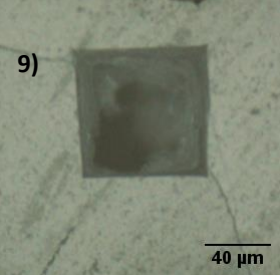
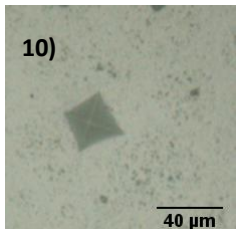
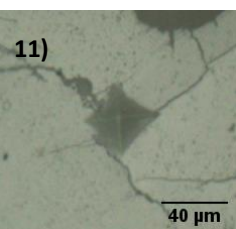
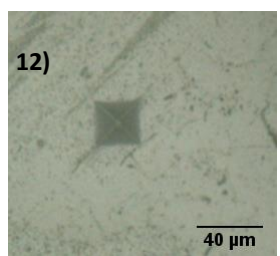
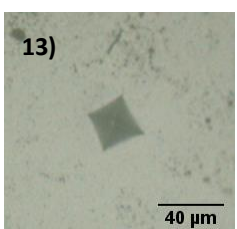
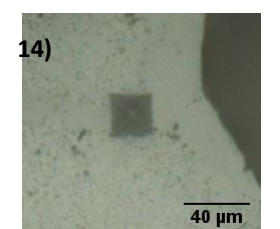
## **4.3. Ensayos mecánicos**

### **4.3.1. Microdureza Vickers**

La **Tabla 21** muestra las imágenes de las huellas obtenidas del ensayo de microdureza Vickers. También, se ha adjuntado la dureza de cada microidentación.



**Tabla 21.** Huellas y durezas de las probetas ensayadas.

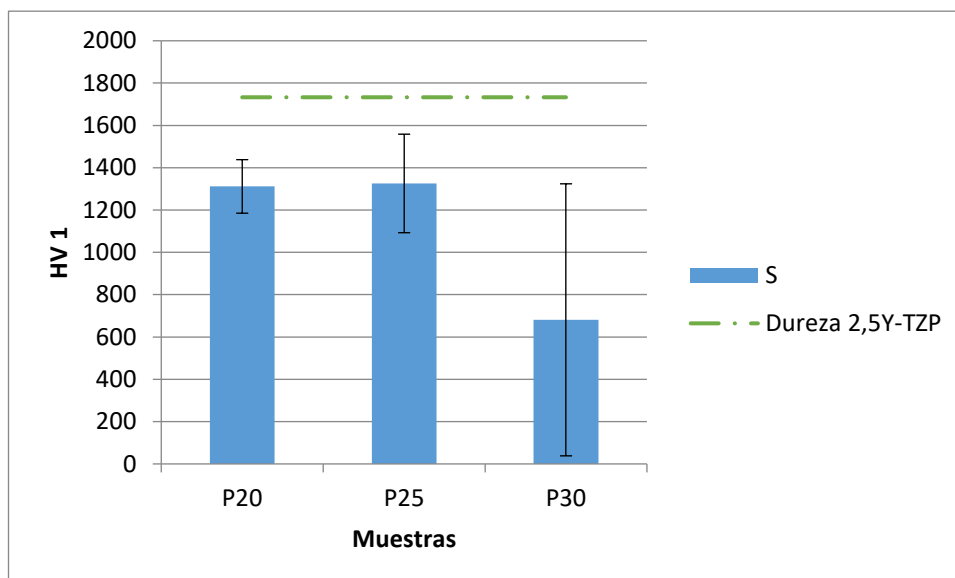
Muestra			HV 1	Dureza (GPa)
ZrO2 45-P20 (S)	ZrO2 45-P25 (S)	ZrO2 45-P30 (S)		
			1) 1129 2) 1391 3) 211	1) 11,07 2) 13,64 3) 2,07
			4) 1303 5) 1510 6) 278	4) 12,78 5) 14,81 6) 2,73
			7) 1297 8) 1417 9) 158	7) 12,72 8) 13,9 9) 1,55
			10) 1347 11) 985 12) 1277	10) 13,21 11) 9,66 12) 12,52
			13) 1482 14) 1481	13) 14,53 14) 14,52

De los resultados de dureza extraídos de cada muestra se ha realizado la media, tal y como se puede ver en la **Tabla 22**.

**Tabla 22.** Resumen de la dureza media de las probetas ensayadas.

Muestra	HV 1	Dureza (GPa)
ZrO2 45-P20 (S)	$1312 \pm 126$	$12,86 \pm 1,24$
ZrO2 45-P25 (S)	$1326 \pm 233$	$13,00 \pm 2,28$
ZrO2 45-P30 (S)	$681 \pm 643$	$6,68 \pm 6,32$

En la **Figura 103** se representan los resultados de dureza (HV 1) obtenidos de la **Tabla 22**. Además, se ha añadido un valor de dureza Vickers de circona 2,5Y-TZP, facilitado por M.Morales *et al.* [53]. Concretamente, entre el rango de durezas proporcionado (16-18 GPa), se ha decidido escoger el valor medio (17 GPa), correspondiente a la dureza de la circona obtenida mediante el método tradicional de compactación y sinterización, y expresarlo en dureza Vickers (1733).



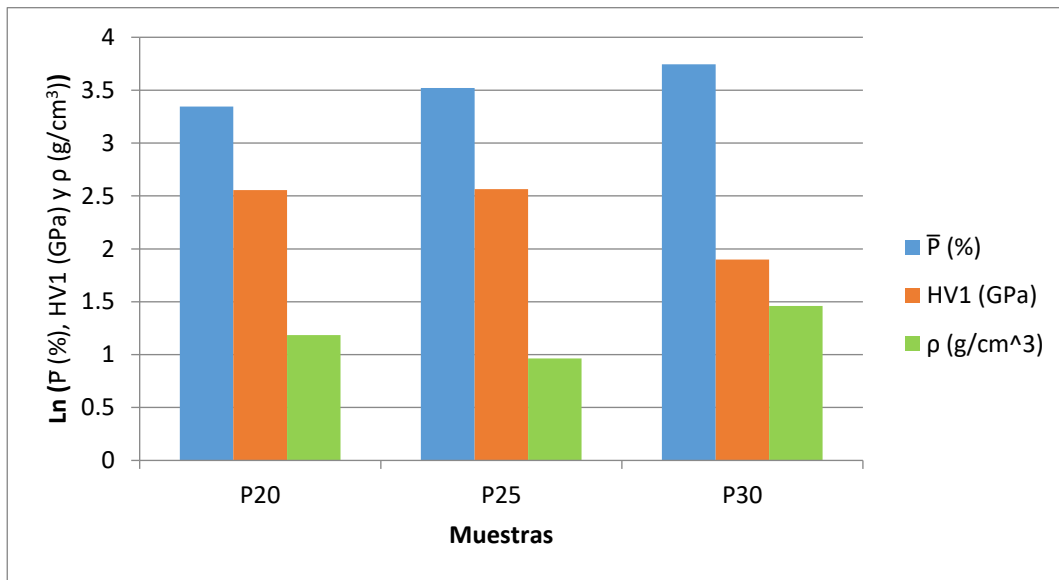
**Figura 103.** Dureza HV 1 de las muestras ZrO2 45.

Las conclusiones obtenidas en esta sección se exponen a continuación:

- La muestra ZrO2 45-P25 es la que presenta una dureza más elevada (13 GPa). No obstante esto, su valor es muy cercano al de ZrO2 45-P20.
- Se contempla una tendencia que conforme aumenta el porcentaje de Pluronic® F-127, la dureza disminuye o, al menos, a partir de un porcentaje de Pluronic® F-127.
- La variabilidad en los resultados de las muestras aumenta conforme se incrementa el porcentaje en peso del Pluronic® F-127. Este hecho se hace especialmente evidente en la muestra ZrO2 45-P30. Además, exhibe una dureza claramente inferior que las otras dos muestras (casi la mitad).

- Los resultados de dureza de ZrO<sub>2</sub> 45-P20 y ZrO<sub>2</sub> 45-P25 no están muy alejados del valor de dureza de la circona 2,5Y-TZP.

Finalmente, se presenta un gráfico conjunto con las tres propiedades analizadas. Matizar que los valores de porosidad mostrados en la **Figura 104**, corresponden a los valores de porosidad superficial.



**Figura 104.** Gráfico del logaritmo neperiano de los valores de dureza, los porcentajes de la porosidad y los valores de densidad de las muestras ZrO<sub>2</sub> 45.

En la **Figura 104** se observa que al aumentar el porcentaje en peso de Pluronic® F-127, también lo hace la porosidad. Este incremento en la porosidad repercute en la dureza (HV 1) y en la densidad. La dureza será menor, ya que será más probable realizar una microidentación en un poro o en una zona cercana a él, tanto a nivel superficial como interior. De igual modo, sucederá con la densidad (calculada mediante el método de Arquímedes), puesto que a mayor porosidad en la muestra, habrá más diferencia entre el volumen de material de circona y el volumen de agua desalojado, y como la densidad del aire (la de los poros) es menor que la de la circona, también lo será la muestra. La excepción de esto es la muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P30 debido a que el agua entraría en el interior de la zona hueca, como ya se ha argumentado en el **Apartado 4.2.2**.

#### 4.3.2. Fuerza de impresión

En esta sección se pretende determinar la fuerza mínima necesaria para extruir la pasta cerámica a través de dos boquillas de impresión, de 0,25 y de 1,5 mm de diámetro. De esta manera, se podrá ver como varía la fuerza en función del diámetro de la boquilla.



Para tal fin, se han usado las muestras utilizadas en el **Apartado 4.2.4**, para saber cómo afectan diferentes concentraciones en peso de  $ZrO_2$  y Pluronic® F-127 en la fuerza de extrusión. Se ha optado por no representar los valores de las muestras P20 en la **Tabla 23**. Como ya se ha comentado, esto es debido a que con ese porcentaje base en peso de Pluronic® F-127, en el momento de hacer el ensayo, tenían una viscosidad muy reducida (líquido), con lo que sin aplicar una carga adicional o sin prácticamente aplicarla, empezaba a fluir el material a través de la boquilla.

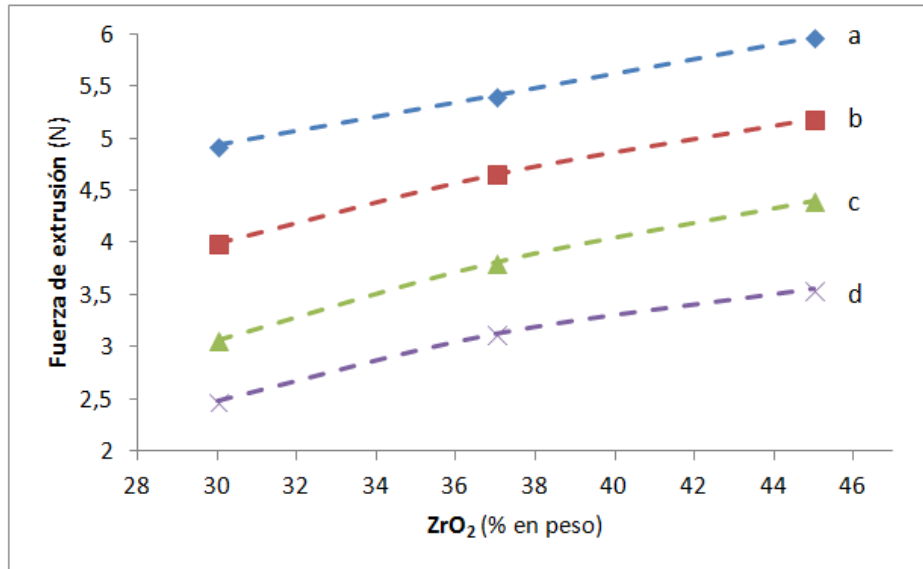
No obstante esto y a modo orientativo, para la boquilla de 0,25 mm de diámetro con una carga de 50-60 g o, lo que es lo mismo, 0,49-0,59 N, empezaba a fluir el material para cada uno de los 3 porcentajes de  $ZrO_2$ . Para la boquilla de 1,5 mm no era necesaria aplicar ninguna carga adicional para que empezase a fluir el material.

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos mediante el método explicado en el **Apartado 3.8.2**.

**Tabla 23.** Fuerza de extrusión necesaria a través de dos boquillas de impresión.

Boquilla (mm)	Muestra	masa (g)	$F_{ext}$ (N)
0,25	ZrO2 30-P25	312	3,06
0,25	ZrO2 37-P25	388	3,81
0,25	ZrO2 45-P25	449	4,40
0,25	ZrO2 30-P30	503	4,93
0,25	ZrO2 37-P30	551	5,41
0,25	ZrO2 45-P30	609	5,97
1,5	ZrO2 30-P25	253	2,48
1,5	ZrO2 37-P25	326	3,12
1,5	ZrO2 45-P25	362	3,55
1,5	ZrO2 30-P30	407	3,99
1,5	ZrO2 37-P30	474	4,65
1,5	ZrO2 45-P30	528	5,18

Finalmente, los datos mostrados en la **Tabla 23** se representarán conjuntamente en el siguiente gráfico (**Figura 105**).



**Figura 105.** (a) Fuerza de extrusión para diferentes porcentajes en peso de  $ZrO_2$  en una boquilla de 0,25 mm de diámetro con P30 y (c) P25. (b) Fuerza de extrusión para diferentes porcentajes en peso de  $ZrO_2$  en una boquilla de 1,5 mm de diámetro con P30 y (d) P25.

De las muestras y boquillas utilizadas se extraen las siguientes conclusiones:

- Los resultados de la fuerza de extrusión no son elevados y están comprendidas entre 2,48-5,97 N. El primer valor obtenido es con la muestra  $ZrO_2$  30-P25 y la boquilla de 1,5 mm, mientras que el segundo valor se consigue con la muestra  $ZrO_2$  45-P30 y la boquilla de 0,25 mm.
- Los resultados de la fuerza de extrusión conseguidos con la boquilla de 0,25 mm de diámetro son aproximadamente un 20 % mayores que con la boquilla de 1,5 mm para igual muestra.
- Si se comparan los diferentes porcentajes base en peso de Pluronic® F-127 para muestras con el mismo porcentaje en peso de circona y misma boquilla, los valores de la fuerza de extrusión son entre un 35-60% mayores en las muestras P30 que en las P25. Matizar que la diferencia de porcentaje real entre las muestras comparadas oscila entre 3,5-2,75 %, tal y como se puede deducir del **Apartado 3.2**. Esta diferencia es muy pequeña y pone de manifiesto la importancia que tiene el porcentaje en peso de Pluronic® F-127 en la fuerza de extrusión. Consecuentemente, se aprecia que contra mayor es la diferencia de porcentaje real en peso, más elevada es la diferencia entre la fuerza de extrusión de las muestras, como no podía ser de otra manera.
- Los incrementos en la fuerza de extrusión entre muestras correlativas con diferente carga cerámica oscilan entre 10-26 % para el mismo porcentaje base en peso de Pluronic® F-127 y boquilla. Por el contrario, si se comparan los extremos de los porcentajes en peso de circona, las muestras con un 45 % en peso tienen una fuerza de extrusión entre 21-44 % mayor que las muestras con un 30%.

- En resumen, contra menor es el diámetro de la boquilla de impresión y mayor es el porcentaje en peso de Pluronic® F-127 y de circona en las muestras, mayor será la fuerza de extrusión. De estas tres variables, la más influyente es el porcentaje en peso de Pluronic® F-127, puesto que pequeñas variaciones en su porcentaje, implican grandes cambios en la fuerza de extrusión. La segunda más importante es el porcentaje en peso de circona, ya que una muestra del 37 % en peso en circona tiene menos porcentaje en peso de Pluronic® F-127 que una del 30 %, con lo que la influencia real de esta variable es mayor de la que aparenta tener. Por último, el diámetro de la boquilla es un parámetro importante, tal y como se ha comentado a lo largo de este subapartado.

## 5. Análisis del impacto medioambiental

En líneas generales, el impacto medioambiental de este trabajo ha sido reducido. Está relacionado con los materiales, los procesos y los equipos utilizados durante la fabricación, el postprocesado y los ensayos realizados en las muestras.

Los materiales utilizados no presentan una excesiva nocividad para el medio ambiente. En cualquier caso, en términos absolutos no se han utilizado una gran cantidad de estos. Además, en la medida de lo posible se han reutilizado las pastas cerámicas no impresas.

Por lo que respecta a los procesos realizados, estos no han generado casi residuos. No obstante esto, hay en determinados procesos en los cuales es imposible no generarlos. Claros ejemplos de esto son la limpieza de la sonda del reómetro *RheolabQC* y de las jeringuillas de impresión. Además, estos procesos generan a la larga un consumo de agua y papel elevados para su limpieza. En ambos casos, los residuos adheridos (circona y Pluronic® F-127) se han limpiado con agua evacuada a través del desagüe. En el desbaste/pulido se han utilizado papeles de desbaste que han sido alojados en recipientes preparados para su reciclaje y, en la limpieza de los paños, también han sido evacuadas por el desagüe partículas de las muestras y líquidos abrasivos.

Por lo que respecta a los equipos utilizados, destacar por su gran consumo eléctrico el horno Nabertherm. Este se usó en 4 ocasiones en un tratamiento térmico que se extiende a lo largo de 19 h. Tampoco debe ser despreciado el consumo eléctrico del microscopio láser confocal, del reómetro *RheolabQC*, la pulidora manual LaboPol-5 y el agitador *SpeedMixer DAC 150.1 FVZ-K* que, aunque en términos de consumo y tiempo de utilización no son comparables con el horno Nabertherm, son equipos que se han usado durante una extensión de tiempo considerable.

## Conclusiones

Las conclusiones más importantes de este trabajo de fin de grado se muestran a continuación:

- El proceso de elaboración de las pastas cerámicas base circona ha resultado ser compatible con la impresión 3D. Las pastas elaboradas presentan una viscosidad apropiada para ser impresas y un flujo constante (comportamiento newtoniano).
- Respecto a los ensayos de reología:
  - La viscosidad de las muestras depende de la velocidad de deformación y de la temperatura. Para el rango de velocidades de deformación y temperaturas estudiadas, la temperatura es mucho más relevante que la velocidad de deformación, a excepción de  $\dot{\gamma} < 10 \text{ s}^{-1}$ . Además, afecta más notablemente en el cambio de la viscosidad debido a la temperatura, el porcentaje del compuesto Pluronic® F-127 que el porcentaje de  $\text{ZrO}_2$ . Por otro lado, la velocidad de deformación es mucho más significativa en las sustancias que tienen carga cerámica.
  - El Pluronic® F-127 presenta una *viscosidad inversa* y un comportamiento *dilatante*. Por lo que respecta a las pastas cerámicas, se observa un comportamiento *pseudoplástico*. Además, ambos fluidos pueden ser considerados *fluidos reopécticos*. En cualquiera de los dos casos, se puede ver un comportamiento newtoniano a partir de velocidades de deformación de  $20 \text{ s}^{-1}$ .
  - Contra más porcentaje en peso de Pluronic® F-127 y  $\text{ZrO}_2$  presente la mezcla, antes se produce el cambio brusco de la viscosidad y, por extensión, más viscosa es la muestra resultante, siguiendo la nomenclatura utilizada en el proyecto, la muestra más viscosa es ZrO2 37-P30 y la menos P20. Matizar que, a medida que se aproxima la temperatura del ensayo a temperaturas cercanas donde el Pluronic® F-127 realiza el cambio brusco de viscosidad, se observa un cambio de comportamiento de dilatante a pseudoplástico.

La muestra con mejor comportamiento desde un punto de vista reológico teniendo en cuenta el proceso de impresión posterior ( $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) es ZrO2 37-P25.
  - Por lo que respecta a la metodología de los ensayos, el Método 1 descrito en el proyecto es el más fiable, ya que en el momento del ensayo se tienen controlados la temperatura y la velocidad de deformación. El Método 2 es un buen método para caracterizar de manera rápida y aproximada la viscosidad. El Método 3 queda descartado.

Para futuros trabajos se propone realizar ensayos en modo CS (esfuerzo de cizalla controlado) y el uso de una sonda más pequeña y un vaso de medición de volumen menor para el reómetro utilizado, o el uso de un reómetro de placas paralelas.

- Respecto a las pruebas de impresión 3D:
  - Las muestras con origen P25 son las que presentan mejor aspecto durante la impresión, mientras que las P20 a temperatura ambiente están líquidas. Para poder ser utilizadas, deberán de ser calentadas antes y durante la impresión.
  - La no continuidad del flujo de impresión debido a la impresora, podría ser solucionado con el uso de un sistema de inyección con aire a presión.
  - Las boquillas con diámetros especialmente pequeños ( $\leq 0,25$  mm) pueden causar problemas serios en el proceso de impresión. Se pueden producir interrupciones en el flujo y, en el peor de los casos, la obstrucción de la boquilla. Una posible solución a este problema sería realizar la impresión en un ambiente con humedad controlada.
  - En cualquier caso, se recomienda no usar boquillas con diámetros pequeños para la impresión de pastas cerámicas, ya que la viscosidad del fluido no está controlada por el incremento de temperatura que se produce, y por los problemas anteriormente mencionados.
  - Se ha observado que la base inferior de las muestras tiene una mayor superficie que la base superior. La solución a este problema sería aplicar a las muestras recién impresas un proceso de *liofilización*.
- La fuerza de impresión obtenida mediante ensayos de extrusión oscila entre 2,48-5,97 N, para boquillas de impresión de 0,25 y 1,5 mm de diámetro, siendo aproximadamente un 20 % mayores los valores obtenidos con la boquilla de 0,25 mm. Los factores que afectan a la fuerza de impresión, ordenados de mayor a menor importancia, son: el porcentaje en peso del Pluronic® F-127, el porcentaje en peso de circona y el diámetro de la boquilla. Todas las muestras son válidas, menos las de origen P20 que estaban líquidas a temperatura ambiente.
- Las muestras ZrO2 30-P25 y ZrO2 30-P30 son las que mejor consistencia han mostrado en contacto con un medio clorado. Sin embargo al cabo de 15 minutos de exposición presentan síntomas claros de descomposición.
- Los valores de densidad presentan una gran diversidad en función de las muestras (2,6-4,4 g/cm<sup>3</sup>), siendo la muestra ZrO2 45-P30 la que presenta el valor más elevado y cercano a la densidad teórica de la circona (6,05 g/cm<sup>3</sup>).

- La muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P25 es la que exhibe una dureza más elevada (13 GPa). No está muy alejada del valor de dureza de la circona 2,5Y-TZP (17 GPa). La variabilidad en los resultados obtenidos, aumenta conforme se incrementa el porcentaje en peso del Pluronic® F-127. Este hecho se hace especialmente evidente en la muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P30. Esto es debido a la probabilidad de realizar la microindentación en un poro o en una zona cercana a él, tanto a nivel superficial como interior, hecho que reduce los valores de dureza drásticamente.
- Los valores de porosidad son elevados y se sitúan entre el 28-50 %, presentando una destacable variabilidad ( $\pm 4-12$ ). La porosidad transversal ha resultado ser más severa que la superficial. La muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P20 (la de menor porcentaje en peso de Pluronic® F-127) es la que presenta una menor porosidad, tanto superficial ( $28 \pm 7$  %) como transversal ( $30 \pm 10$  %).
- Al aumentar el porcentaje en peso de Pluronic® F-127, también lo hace la porosidad. Este incremento en la porosidad repercute en la dureza (HV 1) y en la densidad, disminuyendo ambas. La excepción de esto es la densidad de la muestra ZrO<sub>2</sub> 45-P30. Por la cual cosa, en futuros proyectos se deberán utilizar porcentajes en peso de Pluronic® F-127 menores e implementar un nuevo TT de sinterización, ya que el utilizado no ha sido compatible con las pastas cerámicas empleadas. De igual modo, se propone un TT de sinterización alternativo, con la finalidad de reducir la porosidad.





## Presupuesto

MATERIAL FUNGIBLE			
Producto	Cantidad	Coste/ud	Coste
Pluronic® F-127	0,45 kg	190 €/kg	85,5 €
Circona TZ-3YS-E	0,3 kg	125 €/kg	37,5 €
Agua destilada	0,9 kg	0,7 €/kg	0,63 €
Papel de desbaste P500	8 ud	0,8 €/ud	6,4 €
Papel de desbaste P800	8 ud	0,8 €/ud	6,4 €
Paño MD-Plan	1 ud	53 €/ud	53 €
Paño MD-Dac	1 ud	53 €/ud	53 €
Paño MD Nap	1 ud	75 €/ud	75 €
Suspensión de diamante 30 µm	0,15 L	90 €/L	13,5 €
Suspensión de diamante 6 µm	0,15 L	83 €/L	12,45 €
Suspensión de diamante 3 µm	0,15 L	75 €/L	11,25 €
Suspensión de sílice coloidal	0,15 L	150 €/L	22,5 €
Acetona	0,2 L	8 €/L	1,6 €
Etanol	0,05 L	8 €/L	0,4 €
Aceite para la impresora	0,05 L	2,5 €/L	0,13 €
<b>SUBTOTAL:</b>			<b>379,26 €</b>

EQUIPAMIENTO			
Equipo	Cantidad	Coste/ud	Coste
Báscula	4 h	10,3 €/h	41,2 €
SpeedMixer	4 h	5 €/h	20 €
Impresora 3D	2,5 h	12,4 €/h	31 €
Horno 90 °C	3 h	10 €/h	30 €
Horno Nabertherm	76 h	12,4 €/h	942,4 €
Pulidora LaboPol-5	28 h	12,4 €/h	347,2 €
Microscopio Confocal	13 h	42 €/h	546 €
Reómetro	35 h	10 €/h	350 €
Durómetro	1 h	12,4 €/h	12,4 €
Motor eléctrico paso a paso	2,5 h	1,7 €/h	4,25 €
<b>SUBTOTAL:</b>			<b>2.324,45 €</b>

COSTE DE LA INGENIERÍA POR PARTE DEL PROYECTISTA			
Concepto	Cantidad	Coste/ud	Coste
Preparación de las muestras	70 h	24,8 €/kg	1.736 €
Caracterización de las muestras	76,5 h	24,8 €/kg	1.897,2 €
Búsqueda de información	25 h	24,8 €/kg	620 €
Análisis de resultados	40 h	24,8 €/kg	992 €
Desarrollo de la memoria	380 h	24,8 €/kg	9.424 €
<b>SUBTOTAL:</b>			<b>14.669,2 €</b>

COSTE DE LA INGENIERÍA DE APOYO			
Concepto	Cantidad	Coste/ud	Coste
Técnico de apoyo	20 h	40 €/h	800 €
Co-Director	40 h	50 €/h	2.000 €
Director del TFG	25 h	50 €/h	1.250 €
<b>SUBTOTAL:</b>			<b>4.050 €</b>

COSTE TOTAL DEL PROYECTO	
Concepto	Coste
Coste total asociado al material fungible	379,26 €
Coste total asociado a la caracterización de las muestras	2.324,45 €
Coste total asociado al coste de la ingeniería	14.669,2 €
Coste total asociado al coste de la ingeniería de apoyo	4.050 €
<b>TOTAL:</b>	<b>21.422,91 €</b>
<b>IVA (21 %):</b>	<b>4.498,81 €</b>
<b>TOTAL + IVA:</b>	<b>25.921,72 €</b>

## Bibliografía

- [1] C. Piconi, G. Maccauro. *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials 20 (1999), pp. 1-25.
- [2] J.A. Muñoz. *Una visión general de los cerámicos de circona – estructura, propiedades y aplicaciones*. IFUNAM.
- [3] J.A. Muñoz. *Cambios microestructurales en 3Y-TZP desbastada y su influencia en la degradación hidrotérmica*. Tesis doctoral, UPC-CNEM (Noviembre 2010).
- [4] H.G. Scott. *Phase relationships in the zirconia-yttria system*. Journal Materials Science 10 (1975), pp. 1527-1535.
- [5] N. Moreno. *Caracterització microestructural i mecànica de multicapes base zircònia per impressió 3D*. Treball de fi de grau, UPC-CNEM (11/01/2016).
- [6] O. Fabrichnaya, F. Aldinger. *Assessment of thermodynamic parameters in the system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$* . Zeitschrift fuer Metallkunde 95 (2004), pp. 27-39.
- [7] D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao. *Crystal structure of zirconia by Rietveld refinemen*. Science in China (Series A) Vol. 42 No. 1 (Enero 1999), pp. 80-86.
- [8] J.A. Delgado, L. Morejón, S. Martínez, F.J. Gil. *Cerámicas de circona para aplicaciones biomédicas*. Biomecánica 11 (2003), pp. 46-52.
- [9] B. Londiche. *Efecto de los ataques químicos en la rugosidad y las propiedades mecánicas de la circona 3Y-TZP*. Trabajo de fin de grado, UPC (Febrero 2013).
- [10] A. Joly. *Desarrollo y caracterización de circona dopada con itria y ceria*. Trabajo de fin de grado, UPC (Febrero 2015).
- [11] A. Mestra, F.G. Marro, R. Chintapalli, Zamir de Armas, M. Anglada. *Influencia de la degradación hidrotérmica en la resistencia mecánica y en el comportamiento al desgaste de 3Y-TZP*. CNEM.
- [12] A. Madfa, F. Al-Sanabani, H. Al-Qudami, S. Al-Sanabani, G. Amran. *Use of Zirconia in Dentistry: An Overview*. The Open Biomaterials Journal vol. 5 (2014), pp. 1-9.

- [13] D. López. *Impressió 3D de materials ceràmics base zircònia per aplicacions dentals*. Treball de fi de grau, UPC-CNEM (11/10/2016).
- [14] F. López, I. Achaerandio, M. Ferrando, C. Güell, M. Labbé, E. Lira, E. Pandolfi, V. Pashova, F.N. Salazar. *Filtración estabilizante en vinos blancos: una alternativa a la bentonita*. Ministerio de agricultura alimentación y medio ambiente (Mayo 2012), pp. 197-203.
- [15] V. Torres. *Desarrollo de guías de onda Sol-Gel para óptica no-lineal*. UNAM-CCADET.
- [16] M.Y. Hernández. *Síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Técnica Sol-Gel*. Trabajo de investigación, Universidad Nacional de Colombia (2013).
- [17] <https://www.naturalmachines.com/>, visitado 12/05/2017.
- [18] <https://www.3dnatives.com/es/>, visitado 11/05/2017.
- [19] <http://cerasis.com/2014/12/10/3d-printing-in-manufacturing/>, visitado 11/05/2017.
- [20] J.A. Travieso, R. Jerez, G. Gómez. *Impresión 3D: del laboratorio a casa. Programa de divulgación científico-tecnológica sobre la tecnología de impresión 3D*. UPC (01/12/2014).
- [21] M. Faes, H. Valkenaers, F. Vogeler, J. Vleugels, E. Ferraris. *Extrusion-based 3D printing of ceramic components*. Procedia CIRP 28 (2015), p. 76–81.
- [22] B. Utela, D. Storti, R. Anderson, M. Ganter. *A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)*. Journal of Manufacturing Processes 10 (2008), p. 96–104.
- [23] E. Feilden, E. García-Tuñón, F. Giuliani, E. Saiz, L. Vandeperre. *Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks*. Journal of the European Ceramic Society 36 (2016), p. 2525–2533.
- [24] J. Ebert, E. Özkol, A. Zeichner, K. Uibel, Ö. Weiss, U. Koops, R. Telle, H. Fischer. *Direct inkjet printing of dental prostheses made of zirconia*. Journal of dental research 88(7) (2009), pp. 673-676.
- [25] J. Bauer, S. Hengsbach, I. Tesari, R. Schwaiger, O. Kraft. *High-strength cellular ceramic composites with 3D microarchitecture*. PNAS vol. 111 no. 7 (2014), pp. 2453-2458.

- [26] E. Escobar, C. Jeonga, *et al.* *Analysis of the mechanical response of biomimetic materials with highly oriented microstructures through 3D Printing, mechanical testing and modeling.* Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 48 (2015), p. 70–85.
- [27] R. Moreno. *Reología de suspensiones cerámicas.* Madrid. Biblioteca de Ciencias. CSIC. cop. 2005. ISBN 8400083229.
- [28] R. Moreno. *Conformado coloidal de materiales cerámicos: métodos avanzados para materiales tradicionales.* Zi (2003), pp. 8-13.
- [29] R. González. *Reología de líquidos viscosos.* Instituto Tecnológico de Saltillo.
- [30] V.L. Streeter, E. Benjamin. *Mecánica de los fluidos.* 8a ed. México. McGraw-Hill. cop. 1988. ISBN 9684518412.
- [31] A. Maestro. *Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo.* Tesis doctoral, UB (Diciembre 2002).
- [32] J.A. Yépes. *Diseño, construcción y experimentación de un viscosímetro Saybolt y desarrollo de un sistema de control temperatura en cascada para el laboratorio de fluidos de la facultad de mecánica.* Tesis de grado, ESPOCH (2009).
- [33] A.F. Méndez, L. Pérez, A.M. Paniagua. *Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette).* Latin-American Journal of Physics Education Vol. 4 No. 1 (2010), pp. 237-245.
- [34] V. Bitrián. *Apuntes de Mecánica de Fluidos. Tema 1: Nociones básicas.* UPC (2014).
- [35] Guió de Pràctiques. *Ciència i Enginyeria dels Materials.* UPC (Septiembre 2016).
- [36] G. Gómez. *Apuntes de Elementos de Máquinas. Tema 3: Tribología.* UPC (2016).
- [37] Yunus A. Çengel. *Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico.* 3a ed. México. McGraw-Hill. cop. 2007. ISBN 9789701061732.
- [38] <http://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian>,  
visitado 21/05/2017.

- [39] E. Moreno. *Elementos finitos mixtos estabilizados para flujos viscoplásticos*. Tesis doctoral, UPC-RMEE (Enero 2014).
- [40] L.T. López, L.S. Miranda. *Efecto de la viscosidad de una suspensión en la clasificación de hidrociclones*. Trabajo de fin de grado, Universidad Nacional de Colombia (2009).
- [41] F. Blanco. *Conformado cerámicos/colado*. Universidad de Oviedo.
- [42] <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>,  
visitado 17/04/2017.
- [43] Y. Maazouz, E.B. Montufar, J. Malbert, M. Espanol, M.P. Ginebra. *Self-hardening and thermoresponsive alpha tricalcium phosphate/pluronic pastes*. *Acta Biomaterialia Journal* (2016), pp. 1-31.
- [44] BCN3D+ Dual Paste V 1.0, Guia de usuario. Fundació CIM, Barcelona TECH, UPC (2015).
- [45] BCN3D+ User manual. Fundació CIM, Barcelona TECH, UPC (2014).
- [46] A. Campos. *Manual Slic3r*. RepRapBCN.
- [47] A. Martínez. *Microscopía láser confocal*. Universidad de Oviedo.
- [48] Measuring System Data Sheet. CC39. Anton Paar.
- [49] Instruction Manual. RheolabQC. Anton Paar (Abril 2007).
- [50] Instruction Manual. Temperature Device. C-PTD 180/AIR/QC. Anton Paar (Febrero 2013).
- [51] Software Manual. RheoCompass Software. Anton Paar (Febrero 2015).
- [52] UNE-EN ISO 6507-1. Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo. AENOR. Noviembre 2006.
- [53] M. Morales, J.J. Roa, M. Martínez, X.G. Capdevila, M. Segarra, S. Piñol. *Propiedades mecánicas a escala nanométrica de YSZ y GDC usados como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido*. *Anales de Mecánica de la Fractura* 26 vol. 2 (2009), pp. 543-548.

- [54] [https://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30089187/.pdf?asset\\_type=ti/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce\\_sol\\_EU:09007bb280095950.pdf](https://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30089187/.pdf?asset_type=ti/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce_sol_EU:09007bb280095950.pdf), visitado 21/09/2017.





## Anexo 1: Ficha técnica del Pluronic® F-127 [54]

### Technical Bulletin

# Pluronic® F127

## Block Copolymer Surfactant

Helping Make  
Products Better™

**BASF**  
The Chemical Company

Pluronic F127 is a difunctional block copolymer surfactant terminating in primary hydroxyl groups. A nonionic surfactant that is 100% active and relatively nontoxic.

#### Shelf Life:

BASF will endorse the results on the certificate of analysis for a period of up to two years from the date of manufacture for material in original, unopened, properly stored containers. Beyond two years, we recommend the quality of the material be confirmed prior to use, by retesting the certificate of analysis parameters.

#### Standard packaging:

Cast solid – 55-gallon, non-returnable steel drum. (470 pounds net, 510 pounds gross)

Micropastille – 57-gallon, non-returnable fiber drum. (250 pounds net, 265 pounds gross)

Please refer to the Material Safety Data Sheet (MSDS) for this product for instructions on safe and proper handling and disposal.

Specifications	
Cloud point (10% aqueous).....	>100°C
Color, APHA .....	120 max.
Water, weight %.....	Cast Solid–0.4 max. Micropastille–0.75 max.
pH (2.5% aqueous).....	6.0 – 7.4

Typical physical properties	
Form.....	Cast solid / Micropastille
Average molecular weight.....	12600
Specific gravity, 77°/25°C.....	1.05
Viscosity, cps at 77°C .....	3100
Melt Point.....	56°C
Cloud point (1% aqueous).....	>100°C
Foam height (Ross Miles, 0.1% aqueous at 50°C).....	40 mm
Surface tension (0.1% aqueous).....	41 dynes/cm at 25°C
HLB .....	22
Solubility in water at 25°C.....	>10%